QUASIELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN α -SILBERJODID

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Götz Eckold
aus Göttingen

Göttingen 1975

QUASIELASTISCHE STREUUNG KALTER NEUTRONEN AN α -SILBERJODID

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Götz Eckold
aus Göttingen

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. W. JOST

Korreferent: Prof. Dr. P. HAASEN

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1975

Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. W. JOST möchte ich für die Anregung dieser Arbeit, sowie für sein stetes Interesse herzlich danken.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. K. FUNKE, der mich durch dauernde Betreuung und viele anregende Gespräche sehr unterstützt hat.

Ferner bin ich Herrn Dr. R. E. LECHNER vom Institut LAUE-LANGEVIN für seine Unterstützung bei der Ausführung und Auswertung der Neutronenstreuexperimente, sowie der Mechaniker-Werkstatt unseres Institutes, insbesondere Herrn W. MEYER, für die mühevolle und präzise Herstellung der Hohlleiterbauteile für die Mikrowellenmessungen zu Dank verpflichtet.

Der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Rechenanlage.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0066

Zusammenfassung

Der Platzwechselmechanismus von Silberionen in α-AgJ wurde mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie und der quasielastischen Neutronenstreuung bei 250 °C untersucht.

Im Mikrowellengebiet wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Frequenzen zwischen 8 GHz und 25 GHz an polykristallinen Schmelzproben ausgeführt. Dabei wurde die sog. Seitenwand-Meßtechnik angewendet. In Ergänzung zu schon bekannten Daten wurde ein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Frequenz in der Nähe von 12 GHz beobachtet, dem bei etwa 20 GHz ein Anstieg folgt. Dieser Verlauf der Leitfähigkeit ließ sich mit der Annahme erklären, daß Silberionen in α-AgJ eine sprungdiffusionsartige Bewegung ausführen. Mit Hilfe eines einfachen phänomenologischen Modells konnte die Sprungdauer τ_1 als etwa 16 ps abgeschätzt werden.

Flugzeit-Spektren kalter Neutronen der Wellenlänge 5,343 Å wurden ebenfalls an polykristallinen AgJ-Proben bei 250 °C für sechs verschiedene Streuwinkel (27,5°, 41,5°, 55°, 105°, 119°, 133,5°) gewonnen. Diese Untersuchungen wurden am IN5-Multichopper-Spektrometer des Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble ausgeführt. Der

quasielastische Anteil der Spektren ließ sich durch Kombination zweier Bewegungstypen der Silberionen nahezu vollständig erklären:

1. Sprungdiffusion nach dem GISSLER-STUMP-Modell
2. Kleinräumige diffusionsartige Bewegung, mathematisch angenähert durch eine Rotationsdiffusion.

Für die charakteristischen Parameter konnten unter Verwendung des Ergebnisses der Mikrowellenuntersuchungen folgende Werte abgeschätzt werden:

Sprungweite	$l \approx$ Å
	(≈ Gitterkonstante)
Sprungdauer	$\tau_1 \approx 16{,}5$ ps
Ruhezeit	$\tau_0 \approx 7{,}5$ ps
Rotationsradius	$R \approx 1$ Å
Diffusionskoeffizient für die kleinräumige rotationsdiffusionsartige Bewegung	$D_r \approx 1$ ps^{-1} .

Inhaltsübersicht

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Eigenschaften von α-AgJ	3
3	Untersuchung dielektrischer Eigenschaften von α-AgJ im Mikrowellengebiet	8
	3 A Prinzip der Meßmethode	8
	3 B Theoretische Grundlagen	9
	3 C Experimentelles	14
	3 D Probenherstellung	20
	3 E Gang der Messungen	22
	3 F Meßergebnisse und Diskussion	26
4	Untersuchung von Diffusionsbewegungen in α-AgJ mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung	33
	4 A Theoretische Grundlagen der Neutronenstreuung	37
	4 B Experimentelles	53
	4 C Bestimmung von Wellenlänge und Auflösungsvermögen Korrektur der Flugzeit-Spektren	61
	4 D Diskussion der Spektren	63
5	Anhang	95
	5 A Korrektur der experimentellen Spektren	95
	5 B GISSLER-STUMP-Modell für die Translationsdiffusion	99
	5 C SKÖLD-Modell für kohärente Streuung	108
6	Literaturverzeichnis	110

1 Einleitung und Problemstellung

Ionenkristalle mit struktureller Fehlordnung, wie z.B. α-AgJ, α-Ag_2S, α-CuJ, α-, β-CuBr etc., sind seit langem bekannt [1][2][3]. Gemeinsames Merkmal aller dieser Substanzen ist, daß auf Grund von Röntgen-Struktur-Untersuchungen nur den Anionen feste Gitterplätze zugeordnet werden können, während die Kationen nicht eindeutig lokalisierbar sind. Vielmehr scheinen jedem Kation mehrere Aufenthaltsgebiete zur Verfügung zu stehen, zwischen denen es sich relativ frei bewegen kann.

Das dynamische Verhalten solcher sog. festen Elektrolyte ist erst in letzter Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden. Bislang sind jedoch Einzelheiten speziell über den Platzwechselmechanismus der hochbeweglichen Kationen noch nicht bekannt. Zwar liegen Hinweise dafür vor, daß es sich um eine Sprungdiffusion handelt [4], doch sind die sie beschreibenden Parameter, wie Sprungweite l, Sprungdauer τ_1 und "Ruhedauer" τ_0 zwischen zwei Sprüngen weitgehend unbekannt.

Ziel dieser Arbeit war es, diesen Mechanismus für den wohl bekanntesten Vertreter der strukturell fehlgeordneten Ionenkristalle, α-AgJ, bei 250 °C aufzuklären. α-AgJ hat den Vorteil, eine recht übersichtliche Struktur zu besitzen, was bei vielen anderen festen Elektrolyten (wie z.B. $RbAg_4J_5$) nicht der Fall ist.

Da die Platzwechselzeit der hochbeweglichen Silberionen in der Größenordnung 10^{-11} s und die Sprungweite in der Größenordnung Å liegen sollte, bieten sich als Untersuchungsmethoden die Mikrowellenspektroskopie sowie die quasielastische Neutronenstreuung an.

Die quasielastische Neutronenstreuung ist die zur Zeit leistungsfähigste Methode zur Untersuchung von Bewegungsvorgängen in Festkörpern, da sie gleichzeitig sowohl eine zeitliche als auch räumliche Auflösung ermöglicht. Mit Hilfe geeigneter theoretischer Modelle ist es daher prinzipiell möglich, allein aus Neutronenstreuexperimenten die Sprungweite l, die Sprungdauer τ_1 und die Ruhedauer τ_0 zu ermitteln. Allerdings ist die quantitative Interpretation von quasielastischen Neutronenspektren so kompliziert, daß sich i.a. nicht alle drei Parameter eindeutig bestimmen lassen.

Zusätzliche Informationen über die Sprungdauer τ_1 sollten daher Mikrowellenuntersuchungen im Frequenzbereich von 8 GHz bis 25 GHz liefern. Zwar sind schon 1969 Messungen der Leitfähigkeitsdispersion von α-AgJ im Mikrowellengebiet ausgeführt worden [4][5], doch scheint aus heutiger Sicht die damalige Meßgenauigkeit zu gering gewesen zu sein.

2 Eigenschaften von α-AgJ

Silberjodid besitzt bei Normaldruck drei feste Phasen. Während γ- und β-Phase wohldefinierte Kristallstrukturen aufweisen [6], können in der Hochtemperaturphase (147 °C bis 555 °C) auf Grund der Röntgenergebnisse nur den Jodionen definierte Gitterplätze zugeordnet werden [7][8]. Danach zeigt das Jodteilgitter in α-AgJ eine kubisch raumzentrierte Struktur der Gitterkonstante 5,06 Å bei 250 °C [8]. Die Silberionen scheinen nicht an bestimmte Gitterplätze gebunden, sondern statistisch innerhalb der vom Jodteilgitter erzeugten Hohlräume verteilt zu sein. Zwar lassen sich die Röntgendaten nach STROCK [7] damit erklären, daß den zwei Silberionen innerhalb eines Jod-Würfels 42 Plätze zur Verfügung stehen (Abb.2-1), die Ergebnisse neuerer Neutronenstreuexperimente [9] deuten jedoch daraufhin, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Tetraederplätze am größten ist. Da die sehr kleinen DEBYE-WALLER-Faktoren daraufhinweisen, daß die Silberionen ungewöhnlich große Schwingungsamplituden zeigen [8][9][10] (>0,3 Å bei 250 °C), erscheint es sinnvoll, von ganzen Aufenthaltsgebieten für die Silberionen zu sprechen. Von RICKERT [11] wurden Gebiete vorgeschlagen, die um die Oktaederplätze zentriert sind und sämtliche anderen von STROCK vorgeschlagenen Plätze für die Ag^+-Ionen beinhalten (Abb.2-2). Zwei benachbarte Aufenthaltsbereiche überlappen sich gerade an den Orten der

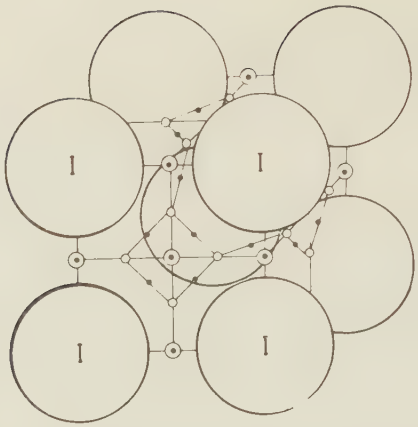


Abb. 2-1: ZUR KRISTALLSTRUKTUR VON α-AgJ:
AUFENTHALTSORTE FÜR SILBERIONEN
NACH STROCK [7]
(⊙ Oktaederplätze, ○ Tetraederplätze)

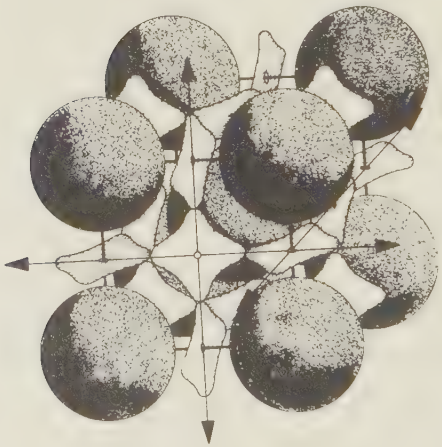


Abb. 2-2: ZUR KRISTALLSTRUKTUR VON α-AgJ:
AUFENTHALTSGEBIETE FÜR SILBERIONEN
NACH RICKERT [11]

Tetraederplätze, so daß auch nach dieser Modellvorstellung dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Maximum annehmen sollte.

Die strukturelle Fehlordnung der Silberionen in α-AgJ stellt eine Voraussetzung für eine hohe Beweglichkeit dar. So wurde ein Silber-Selbstdiffusionskoeffizient von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$ bei 250 °C gemessen [12]. Die elektrische Leitfähigkeit erreicht die Größenordnung von 1 $(\Omega cm)^{-1}$ bei einer Überführungszahl von mehr als 0,999 für die Silberionen [1] [13]. Die Temperaturabhängigkeit beider Größen ist nur äußerst schwach. Die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt ca. 4,95 kJ mol^{-1} und ist damit vergleichbar mit der thermischen Energie ($R \cdot 595$ K = 4,93 kJ mol^{-1}). Das deutet daraufhin, daß die Silberionen fast frei beweglich sind. Der Diffusionskoeffizient für J^--Ionen liegt bei 250 °C in der Größenordnung von 10^{-10} $cm^2 s^{-1}$ [14].

Da die spezifische Wärme innerhalb der α-Phase praktisch konstant ist [15] +), kann man annehmen, daß die Fehlordnung bei Temperaturerhöhung nicht weiter zunimmt.

Modellrechnungen von W.JOST zeigen, daß die potentielle Energie eines Silberions um einen Betrag in der Größen-

---

+) Ergebnisse von PERROTT und FLETCHER [16], nach denen c_p in der α-Phase weitaus größere Werte annehmen soll, konnten nicht bestätigt werden.

ordnung der thermischen Energie durch den Platzwechsel eines Nachbarions verändert werden kann. Daher ist mit einer starken Korrelation zwischen den Bewegungen der Ag^+-Ionen zu rechnen, was sich auch in einem HAVEN-Faktor [17][18] von $H = f/f_I = 0{,}6$ äußert [12][19]. Da praktisch jedes Silberion von freien Nachbarplätzen umgeben ist, sollte der Anteil f, der die Korrelation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen desselben Teilchens beschreibt, etwa gleich 1 sein, und H allein durch die Korrelation (f_I) von Sprüngen verschiedener Ionen bestimmt sein.

Messungen von W.JOST, FUNKE und A.JOST [4][5]im fernen Infrarot ergaben, daß sich im α-AgJ ebenso wie in anderen strukturell fehlgeordneten Ionenkristallen (z.B. $RbAg_4J_5$, β-CuBr [20]) an die normale Absorption bei etwa 10^{12} Hz (Gitterschwingungen) eine ungewöhnlich breite Absorptionsbande bis zu Frequenzen um 10^{11} Hz anschließt. Im Einklang mit den oben erwähnten extrem kleinen DEBYE-WALLER-Faktoren wurde diese Erscheinung durch langsame, stark gedämpfte Schwingungen hoher Amplitude der Silberionen erklärt.

Durch Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur lassen sich die Eigenschaften von α-AgJ entscheidend beeinflussen. So nimmt zunächst die Leitfähigkeit stark ab, und schließlich verschwindet auch die strukturelle Fehlordnung, und Silberjodid geht in eine geordnete

Phase mit NaCl-Struktur über [21][22][23].

Die strukturelle Fehlordnung von α-AgJ kündigt sich bereits in der Tieftemperatur-β-Phase an, die eine Wurtzit-Struktur zeigt. Aus Messungen der spezifischen Wärme konnten NÖLTING und REIN in der Nähe des Umwandlungspunktes bei 147 °C (bei Normaldruck) Fehlordnungsgrade der Größenordnung 10^{-3} ermitteln [15][24]. Möglicherweise ist dieser Wert zu klein, da er unter der Voraussetzung konstanter Fehlordnungsenergie ΔE_f berechnet wurde, wohingegen Hinweise dafür vorliegen, daß ΔE_f mit steigender Temperatur abnimmt [21] (kooperativer Prozeß). Der Fehlordnungsgrad der β-Phase kann durch Druckerhöhung vergrößert werden, was sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit bemerkbar macht [21][23]. Ebenso wie ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient [25] läßt diese Tatsache auf fast reine FRENKEL-Fehlordnung schließen [26].

Der Übergang in die α-Phase ist mit einer weiteren starken Volumenabnahme verbunden [25]. Der zur Strukturumwandlung (hexagonal → kubisch raumzentriert) erforderliche Platzwechsel der Jodionen scheint durch eine spezielle Gitterschwingungsmode (E_2-Mode im Zonenzentrum) ausgelöst zu werden [27], die anhand von Messungen der RAMAN- und Neutronenstreuung nachgewiesen wurde [27][28][29].

3 Untersuchung dielektrischer Eigenschaften von α-AgJ im Mikrowellengebiet

Mikrowellenuntersuchungen an α-AgJ bei 250 °C im Frequenzbereich von 10 GHz bis 40 GHz wurden bereits 1969 von W.JOST, FUNKE und A.JOST [4][5] ausgeführt. In Anbetracht der Tatsache, daß diese Ergebnisse nur an jeweils einer einzigen Probe pro Frequenzband gewonnen wurden, daß nur relativ unzureichende Meßgeräte zur Verfügung standen (nicht frequenzstabiles Klystron für eine einzige Frequenz im X-Band von 8 GHz bis 12 GHz) und daß auch die Meßmethode selbst nicht exakt war, wie unten gezeigt wird, muß man mit sehr viel größeren Meßfehlern für die komplexe Dielektrizitätszahl rechnen, als von den Autoren angegeben wurden. Um den für strukturell fehlgeordnete Ionenkristalle charakteristischen Rückgang der Leitfähigkeit bei Frequenzen um 10 GHz [30][31] für α-AgJ neu zu bestimmen, wurden Messungen im X-Band (8 - 12 GHz) und im K-Band (18 - 26 GHz) ausgeführt.

3 A Prinzip der Meßmethode

Da herkömmliche Mikrowellenmeßmethoden, wie z.B. die Kurzschlußmethode, zur Untersuchung von Substanzen mit Leitfähigkeiten oberhalb von etwa 0,5 $(\Omega cm)^{-1}$ wegen der zu starken Dämpfung der Welle in der Probe nicht anwendbar sind, wurde in dieser Arbeit die von W.JOST, FUNKE

und A.JOST vorgeschlagene Seitenwandmethode [4][5][32] verwendet. Dabei wird eine elektromagnetische TE_{10}-Welle in einem Rechteckhohlleiter geführt, dessen Seitenwände aus dem zu untersuchenden Material bestehen. Dadurch daß die Welle in die Seitenwand eindringt, wird dem elektrischen Feld Energie entzogen und gleichzeitig die Wellenlänge verkleinert. Durch Messung von Dämpfung und Wellenlänge können sowohl Real- als auch Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl bestimmt werden. Da die Eindringtiefe der Welle mit steigender Leitfähigkeit des Wandmaterials abnimmt, lassen sich mit dieser Methode Leitfähigkeiten von mehr als 1 $(\Omega cm)^{-1}$ messen.

3 B Theoretische Grundlagen

Es wird ein Hohlleitersystem betrachtet, dessen Seitenwände auf einer Länge l aus einer Substanz mit der komplexen Dielektrizitätszahl ε^* bestehen, sonst aber ideal leiten sollen. Die relative Permeabilität der Probe sei 1 . Das System sei durch einen Kurzschluß abgeschlossen, so daß sich im Hohlleiter stehende Wellen ausbilden können. In Abb.3-1 ist diese Anordnung zusammen mit dem im Folgenden benutzten Koordinatensystem skizziert. Die Kurzschlußebene liege bei z = 0, der Übergang von ideal leitenden zu dielektrischen Seitenwänden bei z = -l . Die Probe der Dicke d sei in eine metallische Fassung eingebettet, so daß die elektrische Feldstärke an der

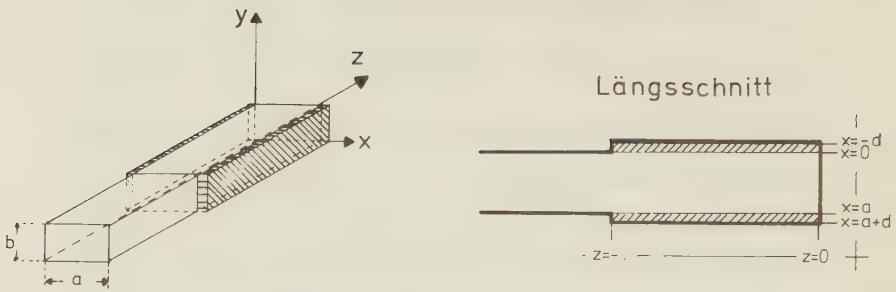


Abb. 3-1

Stellen $x = -d$ und $x = a + d$ für $-l \leq z \leq 0$ und $0 \leq y \leq b$ verschwindet, wobei a und b Hohlleiterbreite und -höhe sind.

Im Hohlleiter sei allein eine transversale elektromagnetische TE_{10}-Welle der Kreisfrequenz ω angeregt, die sich in z-Richtung ausbreitet. Unter dieser Voraussetzung existiert keine Lösung der MAXWELL-Gleichungen bei den Randbedingungen dieses Systems. Vielmehr lassen sich die Anschlußbedingungen für die elektrische Feldstärke $\underline{E}$ und die magnetische Kraftflußdichte $\underline{B}$ bei $z = -l$ nur dann erfüllen, wenn dort lokal höhere Schwingungsmoden angeregt sind. Diese Moden sind aber im übrigen Hohlleiter bei geeigneter Wahl der Hohlleiterbreite nicht ausbreitungsfähig [33], so daß sie im Folgenden vernachlässigt werden. Bei Berücksichtigung der übrigen Randbedingungen für $\underline{E}$ und $\underline{B}$ wird die elektrische Feldverteilung in diesem Hohlleiterabschnitt berechnet. Dazu:

$$E_y = E_o e^{i\omega t} \sin\left(\frac{\pi(x+\delta)}{a+2\delta}\right)\left(e^{ikz} - e^{-ikz}\right)$$

für $0 \leqq x \leqq a$, $-l \leqq z \leqq 0$

$$E_y = E_o e^{i\omega t} \sin\left(\frac{\pi\delta}{a+2\delta}\right)\left(1 - e^{-2qd}\right)^{-1}\left(e^{qx} - e^{-2qd}e^{-qx}\right)\left(e^{ikz} - e^{-ikz}\right)$$

für $-d \leqq x \leqq 0$, $-l \leqq z \leqq 0$
($a \leqq x \leqq a+d$ analog)

(1)

$$E_y = e^{i\omega t} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\left(A e^{ik_o z} - B e^{-ik_o z}\right)$$

für $0 \leqq x \leqq a$, $z \leqq -l$

mit

$$A = \frac{1}{2} E_o e^{ik_o l}\left(\frac{k}{k_o}\left(e^{ikl} + e^{-ikl}\right) - \left(e^{ikl} - e^{-ikl}\right)\right)$$

$$B = \frac{1}{2} E_o e^{-ik_o l}\left(\frac{k}{k}\left(e^{ikl} + e^{-ikl}\right) + \left(e^{ikl} - e^{-ikl}\right)\right)$$

$$E_x = 0 = E_z \qquad \text{stets}$$

Dabei ist $k = \alpha + i\beta$ die komplexe Wellenzahl im Inneren des mit Dielektrikum ausgekleideten Hohlleiterteils. Die Wellenlänge hängt mit α zusammen über die Beziehung

$$\lambda = -\frac{2\pi}{\alpha} \,. \qquad (2a)$$

Im ideal leitenden Teil ist die Wellenlänge

$$\lambda_o = - \frac{2\pi}{k_o} . \tag{2b}$$

iq ist die Wellenzahl innerhalb der Probe in x-Richtung. δ ist eine Hilfsgröße, deren Realteil als Eindringtiefe interpretiert werden kann. Aus den MAXWELL-Gleichungen erhält man die Beziehungen:

$$\delta = \frac{\pi}{2} (\omega^2 c^{-2} - k^2)^{-1/2} - \frac{a}{2} \tag{3a}$$

$$\frac{qd}{\tanh(qd)} = \frac{\pi d}{a+2\delta} \cot\left(\frac{\pi\delta}{a+2\delta}\right) \tag{3b}$$

$$\varepsilon^* = c^2\omega^{-2}(k^2 - q^2) \tag{3c}$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Das Stehwellenverhältnis ist dann für $x = a/2$ gegeben durch

$$S = \frac{|E_{y,max}|}{|E_{y,min}|} = \left(\frac{C + (C^2 + D^2)^{1/2} + E}{C - (C^2 + D^2)^{1/2} + E}\right) \tag{4}$$

mit

$$C = \frac{\alpha^2+\beta^2}{k_o^2}(\cosh(2\beta l) + \cos(2\alpha l)) - k\,(\cosh(2\beta l) - \cos(2\alpha l))$$

$$D = -2(\alpha \sin(2\alpha l) + \beta \sinh(2\beta l))$$

$$E = 2k_o(\cosh(2\beta l) - \cos(2\alpha l))$$

Im Rahmen der Näherung

$$\beta \ll \alpha \tag{5}$$

fallen die periodischen Terme weg, und es ergibt sich der wesentlich einfachere Ausdruck

$$S = \coth(\beta l) \tag{6}$$

Mißt man nun das Stehwellenverhältnis in Abhängigkeit von der Länge l der Probenstrecke, d.h. in Abhängigkeit von der Stellung eines im Hohlleiter verschiebbaren Kurzschlusses, so kann man die Dämpfung der Welle, β, direkt aus der Auftragung der Funktion

$$ATT(l) := \frac{1}{2} \ln\left(\frac{S+1}{S-1}\right) = \beta l \tag{7}$$

gegen l bestimmen.

Da sich die Orte der Minima von $|E_y|$ nicht ändern, wenn man den Kurzschluß gerade um $|\pi/\alpha| = \lambda/2$ verschiebt, kann man auch direkt die Wellenlänge ermitteln. Aus α und β läßt sich dann nach (3a), (3b) und (3c) die komplexe Dielektrizitätszahl berechnen.

3 C Experimentelles

Die verwendete Apparatur ist in Abb.3-2 schematisch dargestellt.

Zur Erzeugung von amplitudenmodulierten Mikrowellen mit Frequenzen zwischen 8 GHz und 12 GHz (X-Band) bzw. 18 GHz und 26 GHz (K-Band) standen Carcinotronsender der Firma Hewlett-Packard (HP 8690 B, 8694 A, 8696 A) zur Verfügung. Die Modulationsfrequenz betrug 1 kHz; die Frequenzstabilität wurde mit $\pm$ 40 MHz im X-Band bzw. $\pm$ 1 % im K-Band angegeben. Mit Hilfe eines 3 dB-Richtkopplers und eines Kristalldetektors (HP X 752 und X 424 A bzw. K 752 und K 422 A) wurde die Ausgangsleistung des Senders konstant gehalten.

Zur Messung der Feldstärkeverteilung und des Stehwellenverhältnisses diente eine geschlitzte Meßleitung (HP X 810 B bzw. K 815 B). Dabei tauchte eine in z-Richtung verschiebbare Sonde bei $x = a/2$ in den Hohlleiter ein und koppelte kapazitiv mit dem elektrischen Feld. Das Signal gelangte über einen Kristalldetektor mit möglichst quadratischer Kennlinie (HP 448 A bzw. 446 B) zum Anzeigeverstärker (SWR-Meter HP 415 E), der es gestattete, noch Unterschiede der elektrischen Feldstärke von 0,05 dB abzulesen. Der Verstärker konnte an die Modulationsfrequenz des Senders angepaßt werden. Die Stellung der Sonde wurde mit einer 0,01 mm - Meßuhr registriert. Bei

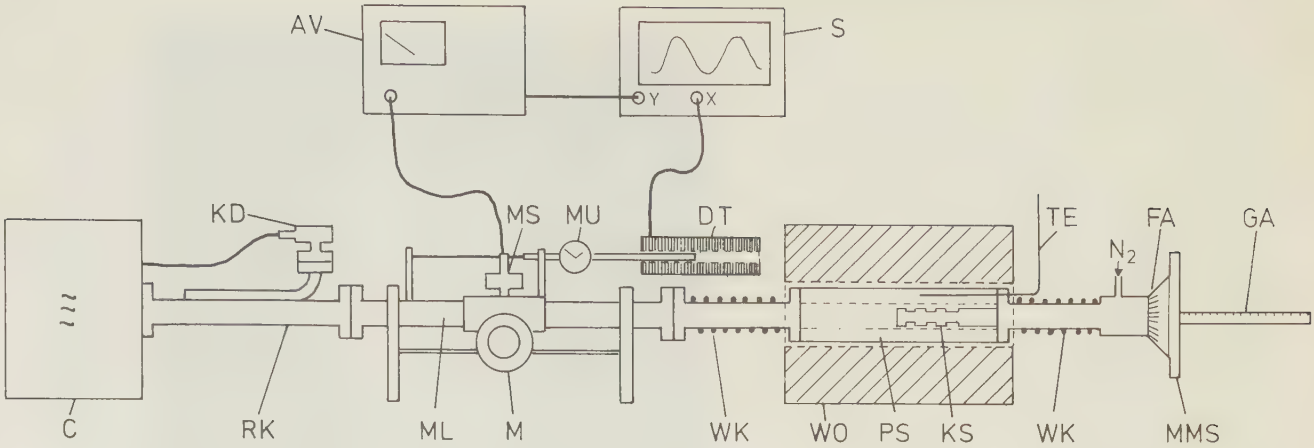


Abb. 3-2: SKIZZE DER MIKROWELLENAPPARATUR

C CARCINOTRON	M MOTOR	PS PROBENSTRECKE
RK RICHTKOPPLER	AV ANZEIGEVERSTÄRKER	KS KURZSCHLUSS
KD KRISTALLDETEKTOR	DT DIFF.–TRANSFORMATOR	TE THERMOELEMENT
ML MESSLEITUNG	S X-Y-SCHREIBER	MMS MIKROMETERSCHRAUBE
MS MESSONDE	WK WASSERKÜHLUNG	FA FEINABLESUNG
MU MESSUHR	WO WIDERSTANDSOFEN	GA GROBABLESUNG

den Messungen im K-Band wurde die Feldstärkeverteilung entlang der Meßleitung automatisch mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet, wobei die Sonde mit einem Motor mit einer Geschwindigkeit von 4 mm/min bewegt wurde. Ihre Position wurde mit Hilfe eines Differentialtransformators auf die X-Achse des Schreibers übertragen.

Der Probenhohlleiter wurde aus reinem Silber (Degussa 99,999 %) gefertigt, um Verfälschungen der Messungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung verschiedener Werkstoffe zu vermeiden. In die Seitenwände wurden die AgJ-Proben eingeschmolzen (s.u.). Abb.3-3 zeigt den Hohlleiter für das X-Band.

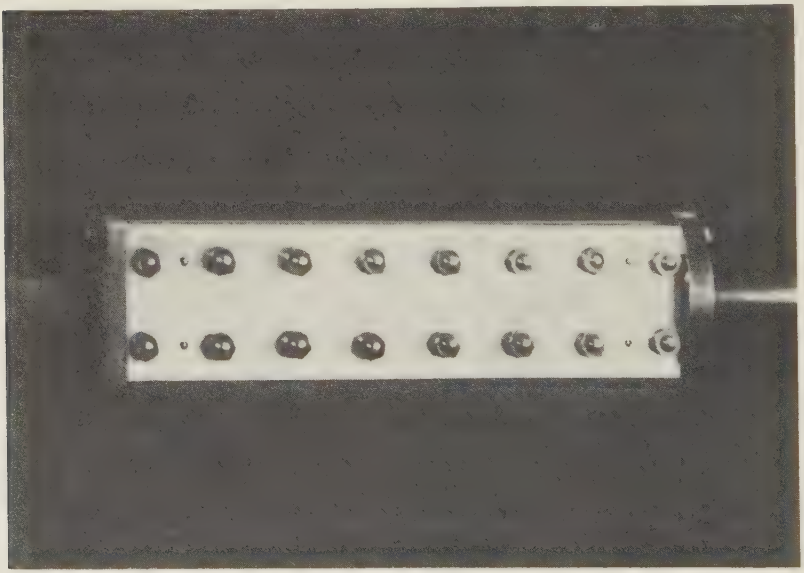


Abb. 3-3: PROBENHOHLLEITER (X-BAND)

Da sich Silber bis 250 °C stärker ausdehnt als Silberjodid, war es notwendig, die Probenfassung etwas gegenüber der Probe abzusetzen, damit gewährleistet war, daß auch bei 250 °C zwischen Probe und oberer bzw. unterer Hohlleiterwand eine elektrisch leitende Verbindung bestand. Die einzelnen Hohlleiterteile wurden mit Edelstahlbolzen zusammengehalten. Um plastische Verformung der Silberteile zu verhindern, wurden Federringe verwendet. Die Länge des Probenhohlleiters betrug 145 mm im X-Band und 70 mm im K-Band. Abb.3-4 zeigt einen Querschnitt.

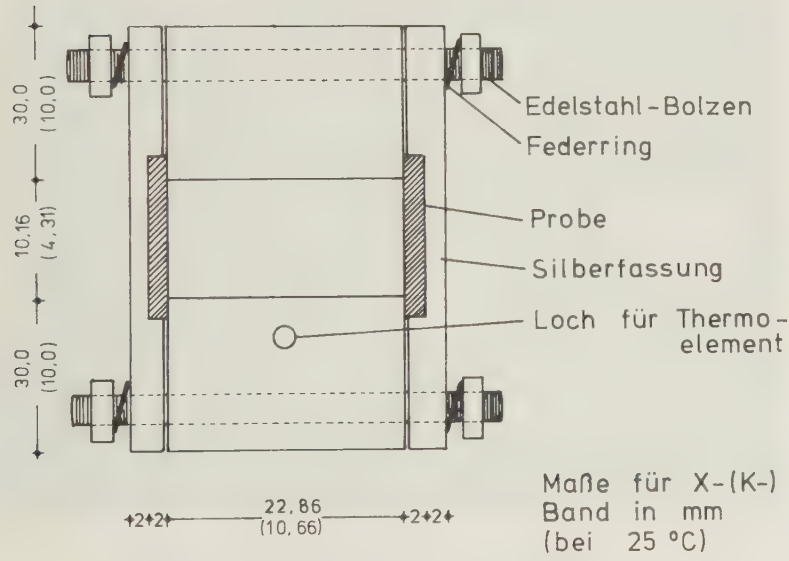


Abb. 3-4: QUERSCHNITT DURCH DEN PROBENHOHLLEITER

Als Kurzschluß wurde nicht nur im X-Band, sondern auch im K-Band eine chokeartige Konstruktion aus Silber nach Art einer Drosselleitung verwendet (Abb.3-5). Nachteile eines von FUNKE im X-Band benutzten Schleifkontakt-Kurzschlusses, wie z.B. Nachlassen der Federspannung der Kontakte bei höherer Temperatur oder Verkratzen des Hohlleiters, wurden dadurch umgangen. Im Gegensatz zum rotationssymmetrischen K-Band-Kurzschluß wurde im X-Band ein rechteckiger Querschnitt verwendet, um den Reflexionsfaktor zu vergrößern.

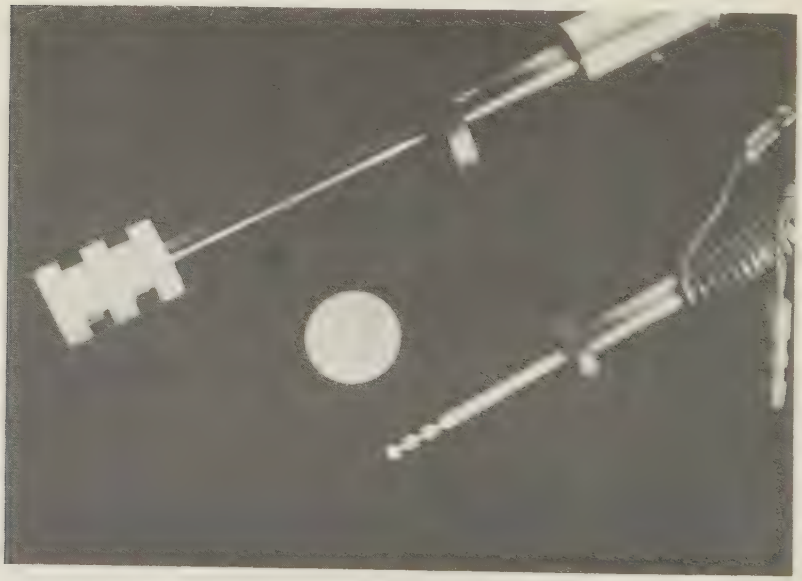


Abb. 3-5: KURZSCHLUSS-KONSTRUKTIONEN FÜR DAS X-BAND (links) UND DAS K-BAND (rechts)

Jeder Kurzschluß war auf einer Stahlspindel montiert und dadurch mit einem Mikrometerantrieb verbunden, der es gestattete, die Stellung des Kurzschlusses auf 0,01 mm genau festzulegen. Die Führung der Spindel war auf der gesamten Auszugslänge von ca. 90 mm (X-Band) bzw. 60 mm (K-Band) so exakt, daß stets ein Abstand von etwa 0,2 mm zwischen Choke und Hohlleiterwänden eingehalten wurde.

Zur Temperierung der Proben standen Widerstandsöfen geeigneter Dimensionen, sowie ein Kelvitron-Temperatur-Regelgerät zur Verfügung. Die Temperatur wurde mit einem Ni-NiCr-Thermoelement gemessen, das in unmittelbarer Nähe der Probe im Silberblock angebracht war (siehe Abb.3-4). Die Temperaturschwankungen betrugen nicht mehr als 3 K. Wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Silbers trat innerhalb der Probe kein nennenswerter Temperaturgradient auf. Zur Vermeidung der Oxidation der Probe wurde der Hohlleiter mit einem Reinststickstoffstrom (99,995 %) von ca. 3 l/min gespült. Die dadurch bewirkte Abkühlung der Probenoberfläche sollte unter 4 K liegen.

Zum Schutz der temperaturempfindlichen Meßsonde und des Kurzschlußantriebes waren beiderseits der Probenstrecke Wasserkühlungen angebracht.

Um Reflexionen der elektromagnetischen Welle an Flanschanschlüssen möglichst gering zu halten, wurden die einzelnen Hohlleiterbauteile exakt mit Hilfe von Paßstiften zusammengefügt.

3 D Probenherstellung

Es wurde Silberjodid der Firma Riedel-de-Haën (99,9 %) verwendet. Eine Röntgen-Fluoreszenzanalyse ergab, daß Verunreinigungen an Kationen, wie z.B. Natrium-, Eisen-, Kupfer- oder Zinkionen, unterhalb von 100 ppm lagen. Ebenso gering war der Gehalt an SO_4^{2-}-Ionen, wie man anhand eines Infrarot-Spektrums ersehen konnte, so daß eine Beeinflussung der Beweglichkeit der Silberionen durch Verunreinigungen weitgehend ausgeschlossen werden konnte.

Die in Abb.3-6 dargestellte Anordnung diente zum Einschmelzen in die Silberfassung.

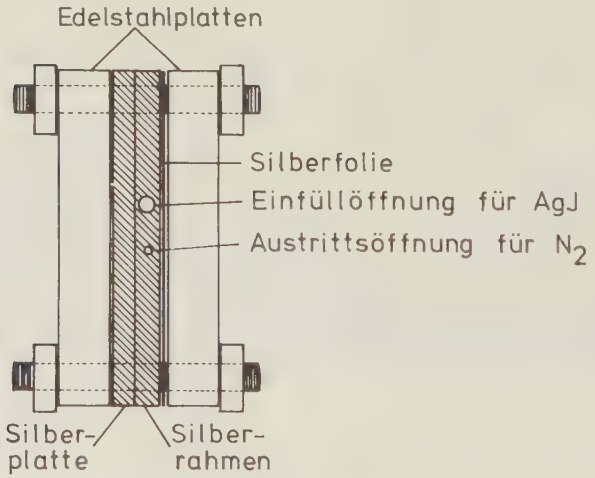


Abb. 3-6: ANORDNUNG ZUM EINSCHMELZEN DER PROBEN

Die Hohlleiterseitenteile (Silberrahmen und Unterlegplatte, je 2 mm dick) wurden zwischen zwei Stahlbacken eingespannt. Dabei befand sich zum Schutz der Probenoberfläche zwischen Silberrahmen und Stahlplatte noch eine 0,1 mm dicke Silberfolie. Auf die an der Stirnseite des Rahmens befindliche Einfüllöffnung wurde ein Pyrex-Trichter mit Silberjodid aufgesetzt. In einem Quarzrohr wurde das Silberjodid dann unter Reinststickstoff (99,995 %) von ca. 0,6 atm bei etwa 650 °C im Dunkeln in die Probenfassung eingeschmolzen.

Die Proben zeigten keinerlei Lunker und waren hellgelb. Sie wurden mechanisch so weit abgetragen, bis eine ebene Oberfläche entstand (die Probendicke lag im allgemeinen in der Größenordnung von 1,5 mm). Anschließend wurde der Silberrahmen noch um 0,1 mm abgesetzt, um der thermischen Ausdehnung des Silbers Rechnung zu tragen.

Nach der Messung bei 253 °C, die sich jeweils über zwei Tage erstreckte, zeigten die Proben keine Verfärbungen und nur sehr geringe Silber-Ausscheidungen.

3 E Gang der Messungen

Zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl nach den Gleichungen (3a), (3b) und (3c) müssen folgende Größen experimentell ermittelt werden:

1. Hohlleiterbreite a und Probendicke d
2. Wellenlänge λ
3. Dämpfung β
4. Kreisfrequenz ω

zu 1.
Die Hohlleiterbreite und die Proberdicke wurden mit Hilfe einer Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 mm bestimmt. Die Hohlleiterbreite mußte wegen der thermischen Ausdehnung des Silbers ($\alpha_{th}(Ag) = 1{,}9 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$) korrigiert werden.

zu 2.
Die Wellenlänge im Probenhohlleiter wurde durch Verschieben des Kurzschlusses von einem Minimum des Betrages der elektrischen Feldstärke zum nächsten bei fester Sondenstellung bestimmt. Die Lage der Minima ließ sich besonders genau ermitteln als Mittelwert zweier Orte, bei denen $|E_y|$ z.B. 2 dB über dem Wert im Minimum liegt. Die thermische Ausdehnung der Kurzschlußschieberstange (α_{th}(Stahl) = $1{,}15 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$) erforderte auch hier eine Korrektur. Wegen Unebenheiten an Probenoberfläche oder Hohlleiterwänden veränderte sich λ entlang der Probenstrecke. Während die

einzelnen Wellenlängenwerte auf 0,01 mm genau reproduzierbar waren, traten an verschiedenen Stellen der Probe Unterschiede von bis zu 0,06 mm auf.

zu 3.

Unter der Voraussetzung, daß die Kennlinie der verwendeten Anzeigediode exakt quadratisch ist, kann das Stehwellenverhältnis direkt bestimmt werden, indem man die Feldamplitude $|E_y|$ im Maximum und im Minimum mißt. Diese Methode ist z.B. von FUNKE angewendet worden. Bei größeren Feldstärken muß man jedoch mit Abweichungen vom quadratischen Verlauf der Kennlinie rechnen, so daß diese Methode insbesondere bei großen Stehwellenverhältnissen zu falschen Ergebnissen führen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher für die Messungen im X-Band die sog. 3 dB-Methode verwendet. Dabei bestimmt man die Orte z' und z" gleicher Feldamplitude links und rechts des Minimums von $|E_y|$, deren Pegel 3 dB oberhalb des Minimums liegt:

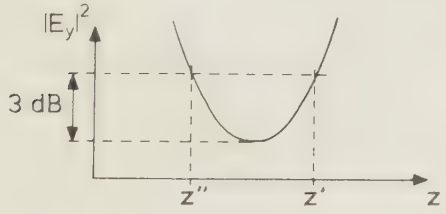


Abb. 3-7:
3 dB-
MESSMETHODE

Falls $|E_y|^2(z)$ im Bereich zwischen z' und z" noch einen quadratischen Verlauf zeigt (was bei Werten von S ober-

halb von etwa 7 dB sicher erfüllt ist), kann man das Stehwellenverhältnis nach der Beziehung

$$S \approx \frac{\lambda_o}{\pi |z' - z''|} \qquad \text{für } |z'-z''| \ll \lambda_o \qquad (8a)$$

berechnen, wobei λ_o die Wellenlänge in der Meßleitung ist. λ_o konnte direkt durch Verschiebung der Meßsonde von einem Minimum von $|E_y|$ zum nächsten ermittelt werden.

Der Unterschied zwischen den nach dieser Methode bestimmten Werten von S und den direkt gemessenen betrug etwa 4 dB bei einem Absolutwert von 30 dB, nahm aber bei kleineren Stehwellenverhältnissen ab. Man konnte also erwarten, daß sich je nach Meßmethode eine unterschiedliche Steigung Steigung der Dämpfungskurve ATT(1) ergab.

Bei den Messungen im K-Band wurde mit einem X-Y-Schreiber die Feldamplitudenverteilung in der Nähe des Minimums aufgezeichnet, so daß direkt die Beziehung $|E|^2 - |E|^2_{min} \propto (z - z_{min})^2$ für $|z - z_{min}| \ll \lambda_o$ geprüft werden konnte.

Für S < 7 dB wurde nach der analogen 1 dB-Methode mit

$$S \approx 0{,}5088 \frac{\lambda_o}{\pi |z' - z''|} \qquad (8b)$$

ausgewertet.

Für einen direkten Vergleich wurde bei 19 GHz zusätzlich

eine Meßreihe mit der Methode von FUNKE aufgenommen.

zu 4.

Die Kreisfrequenz ω wurde gemäß der Gleichung

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\,(\lambda_o^{-2} + (2a^*)^{-2})^{1/2} \qquad (9)$$

aus der Wellenlänge λ_o der Meßleitung berechnet. ν ist die Frequenz, und a^* ist eine effektive Hohlleiterbreite für die geschlitzte Meßleitung. a^* ließ sich aus einer Leermessung, bei der die Seitenwände des Probenhohlleiters durch Silberplatten ersetzt wurden, ermitteln. Ist λ_{HO} dabei die Hohlleiterwellenlänge, so gilt nämlich:

$$(\lambda_o^{-2} + (2a^*)^{-2})^{1/2} = (\lambda_{HO}^{-2} + (2a)^{-2})^{1/2} \qquad (10)$$

Die Genauigkeit dieser Kreisfrequenzbestimmung kann mit $\pm\, 2\pi \cdot 0{,}01$ GHz angegeben werden.

Bei den Leermessungen wurde zusätzlich der Verlauf des Stehwellenverhältnisses als Funktion der Kurzschlußstellung aufgenommen, um die Anpassung verschiedener Hohlleiterbauteile zu überprüfen. Fugen oder Unstetigkeitsstellen sollten sich dabei in einem mehr oder weniger stark periodischen Verlauf von S(1) äußern, da sie zusätzliche Reflexionen der Welle verursachen. Die Schwankungen betrugen jedoch i.a. nicht mehr als 3 dB (Abb.3-8).

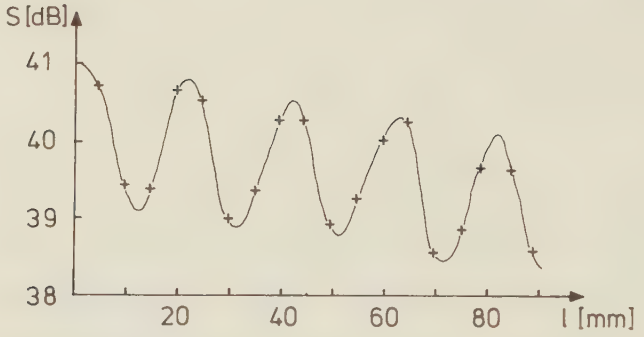


Abb. 3-8: STEHWELLENVERHÄLTNIS BEI EINER LEERMESSUNG (ν = 10 GHz)

Die Genauigkeit der Meßergebnisse wurde dadurch erhöht, daß im X-Band drei und im K-Band zwei verschiedene Proben untersucht wurden.

3 F Meßergebnisse und Diskussion

Ein typischer Verlauf von S(l) bzw. ATT(l) ist in Abb.3-9 dargestellt. Man sieht, daß die Periodizität nur schwach ist, so daß es gerechtfertigt ist, nach Gleichung (6) und (7) auszuwerten und aus der graphischen Auftragung ATT(l) direkt β als Betrag der Steigung zu bestimmen.

Aus λ und β wurde nach (2a),(3a) und (3b) der Ausdruck $\frac{\pi d}{a+2\delta} \cot\left(\frac{\pi\delta}{a+2\delta}\right)$ berechnet. Graphisch ließ sich dann die Größe qd aus einer Auftragung von $x/\tanh(x)$ für kom-

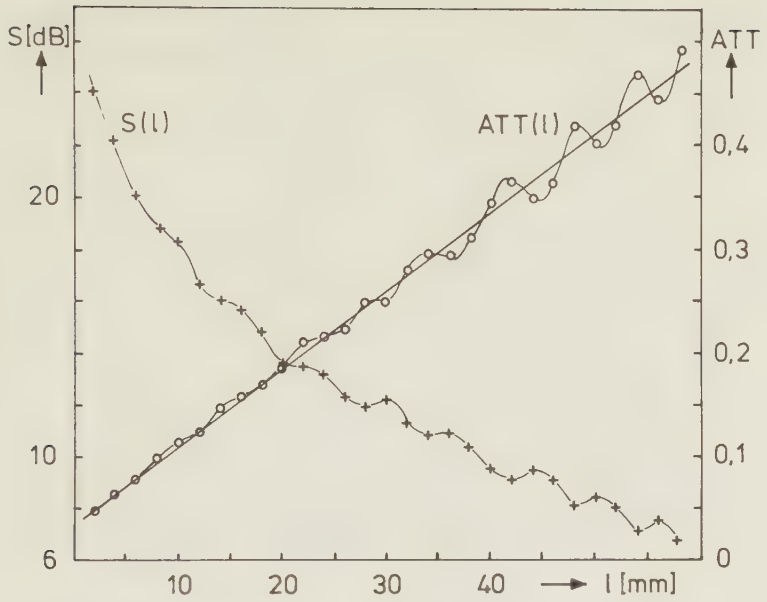


Abb. 3-9: STEHWELLENVERHÄLTNIS S(l) UND DÄMPFUNGSKURVE ATT(l) BEI 25 GHz UND 253 °C (PROBENDICKE: 1,5mm)

plexes x ermitteln (3b). Daraus erhielt man schließlich mit (3c) die komplexe Dielektrizitätszahl $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Die Werte für die Leitfähigkeit $\sigma = \omega\varepsilon_0\varepsilon''$ (ε_0 = Influenzkonstante) sind in Abb.3-10 in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Die Fehlergrenzen ergeben sich, wenn man alle Meßgrößen unabhängig innerhalb ihrer Toleranzen variiert.

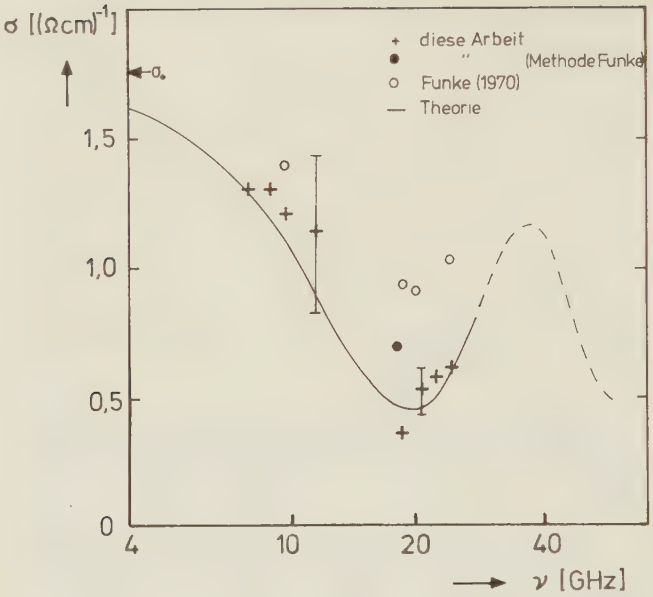


Abb. 3-10: LEITFÄHIGKEIT VON α-AgJ BEI 250 °C

Der Realteil ε' der komplexen Dielektrizitätszahl beträgt bei 21 GHz etwa 40 ± 15 und ist innerhalb des K-Bandes konstant. Für Frequenzen um 10 GHz kann man keine genauen Werte für ε' angeben, da z.B. eine Frequenzverschiebung von 0,01 GHz schon eine Änderung von ε' um etwa 100 bewirkt und Frequenzschwankungen des Senders von 0,04 GHz möglich sind.

Ebenfalls in Abb.3-10 eingezeichnet sind die Ergebnisse von FUNKE (o). Man sieht, daß beide Messungen im X-Band innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, während im

K-Band sowohl σ als auch ε' kleiner sind, als von FUNKE angegeben wurde. Ein Grund dafür mag in den unterschiedlichen Meßmethoden liegen. Das kann man daran erkennen, daß der nach der direkten Meßmethode bestimmte Leitfähigkeitswert bei 19 GHz mit 0,69 $(\Omega cm)^{-1}$ fast den Wert von FUNKE erreicht. Aus den in Abschnitt 3 E dargelegten Gründen sollte den neueren Messungen allerdings mehr Gewicht beigemessen werden können. Daher muß man annehmen, daß die elektrische Leitfähigkeit von α-AgJ bei 250 °C schon bei Frequenzen um 12 GHz auf die Hälfte ihres Gleichstromwertes $\sigma_0 = 1{,}75\ (\Omega cm)^{-1}$ abgesunken ist, bereits bei etwa 19 GHz ihr Minimum erreicht und anschließend bis 25 GHz wieder ansteigt.

Ein solcher Rückgang der Leitfähigkeit ist nur dann zu erklären, wenn man annimmt, daß die Silberionen, die allein zur Leitfähigkeit beitragen, in α-AgJ nicht eine kontinuierliche Diffusionsbewegung, etwa wie in Flüssigkeiten, ausführen, sondern diskrete Sprünge mit einer von 0 verschiedenen mittleren Sprungdauer τ_1. Dann nämlich wird man erwarten, daß die Ionen dem äußeren elektrischen Feld nicht mehr folgen können und damit die Leitfähigkeit zurückgeht, wenn dessen Frequenz in die Größenordnung von $1/\tau_1$ kommt.

Nimmt man weiter an, daß die Silberionen zwischen zwei Sprüngen der Sprungweite l im Mittel eine Zeit τ_0 innerhalb eines Aufenthaltsgebietes verbringen, so kann man

mit Hilfe eines von FUNKE vorgeschlagenen phänomenologischen Modells [34] [31] den Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz berechnen.

Der Rückgang der Leitfähigkeit wird dabei allein durch den sog. "Start-Effekt" erklärt und hängt außer von τ_1 nur noch vom Korrelationsfaktor f_I für Sprünge unterschiedlicher Ionen und vom zeitlichen Überlapp s zweier korrelierter Sprünge ab. Es wird vorausgesetzt, daß die Zahl der zusätzlich zur Zeit t durch das äußere elektrische Wechselfeld $\underline{E}(t)$ in dessen Richtung ausgelösten Sprünge der Silberionen, die zur Leitfähigkeit beitragen, proportional zu $|\underline{E}|(t)$ ist. Für σ_{start} ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$\sigma_{start} = \frac{\sigma_o}{f_I \omega \tau_1}\left[\sin(\omega\tau_1) + (f_I+1)\left[\sin((2-s)\omega\tau_1) - \sin((1-s)\omega\tau_1)\right]\right] \qquad (11)$$

Der bei etwa 20 GHz folgende Anstieg der Leitfähigkeit kann dadurch erklärt werden, daß das Feld die Silberionen auf ihrem Sprung beschleunigt, wobei die Sprungweite aber konstant bleiben und allein durch die Geometrie des Kristallgitters bestimmt sein soll. Ausgehend von der Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2}{dt^2}\Delta x(t) + b\frac{d}{dt}\Delta x(t) + a\Delta x(t) = \frac{e}{m}E(t) \qquad (12)$$

$$\text{mit} \qquad \Delta x(t) = x_m(t) - x_o(t)$$

($x_m(t)$ = Ortskoordinate zur Zeit t mit elektrischem Feld

$x_o(t)$ = Ortskoordinate zur Zeit t ohne elektrisches Feld

m = Masse der Silberionen

e = Elementarladung)

kann man folgenden Ausdruck für den Beitrag dieses sog. "Beschleunigungseffektes" zur elektrischen Leitfähigkeit berechnen:

$$\sigma_{beschl.} = \frac{2}{3}\,\frac{ne^2}{m(N_1-N_2)}\,\frac{\tau_1^2}{\tau_1+\tau_o}\sum_{i=1}^{2}\left[\frac{N_i^3 - N_i((\omega\tau_1)^2+1)}{M_i}(1 - e^{N_i}\cos(\omega\tau_1)) - \frac{(2N_i^2-1)e^{N_i}\omega\tau_1\sin(\omega\tau_1)}{M_i} - \frac{(\omega\tau_1)^2}{M_i}\right] \qquad (13)$$

mit $N_{1,2} = -\frac{b\tau_1}{2} \pm \tau_1\left(\frac{b^2}{4} - a\right)^{1/2}$; $M_i = (N_i^2 + (\omega\tau_1)^2)^2$

n = Ladungsträgerdichte

Der Parameter b berücksichtigt dabei Reibungseffekte, die z.B. durch Bewegungen anderer Silberionen, die zeitlich rasch veränderliche Potentiale erzeugen, hervorgerufen werden können. Die Größe am stellt die zweite Ableitung des statischen Potentials innerhalb des Jodteilgitters dar.

In Abb.3-10 ist der Verlauf von $\sigma = \sigma_{start} + \sigma_{beschl.}$ für die Parameterwerte τ_1 = 16 ps, τ_o = 6 ps, b = 9 ps^{-1}, a = 0,64 ps^{-2}, s = 0 mit eingezeichnet, wobei für f_I der reziproke Wert des HAVEN-Faktors H (1/0,6) eingesetzt wurde (Vgl. Abschnitt 2). Man erkennt, daß die Meßwerte durch dieses Modell recht gut wiedergegeben werden.

Während die Werte von τ_1 und s eindeutig durch den Rückgang der Leitfähigkeit bestimmt sind, können verschiedene Kombinationen von Parameterwerten für τ_o, a und b gleiche Ergebnisse liefern, so daß die oben angegebenen Werte zunächst nur mathematische Bedeutung haben. Da das verwendete Modell den Einfluß lokaler Felder nicht explizit berücksichtigt und außerdem nur eine Sprungweite l und eine Sprungdauer τ_1 zuläßt, sollte auch der Wert von 16 ps für τ_1 nicht überbewertet, sondern lediglich als Größenordnungsangabe ($10\ ps \leq \tau_1 \leq 20\ ps$) verstanden werden.

Da die mittlere Sprungweite l und die Sprungdauer τ_1 über die Gleichung

$$D^* = \frac{l^2}{6(\tau_1+\tau_o)} \qquad (14)$$

mit dem Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* verknüpft sind, der bei 250 °C etwa $2\cdot10^{-5}\ cm^2s^{-1}$ beträgt [12], kann man schon anhand der Mikrowellenergebnisse abschätzen, daß l größer als 3 Å sein muß. Das ist mehr, als dem Abstand zweier benachbarter Oktaederplätze entspricht.

4 Untersuchung von Diffusionsbewegungen in α-AgJ mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung

Wie gezeigt wurde, lassen sich anhand von Mikrowellenuntersuchungen direkte Aussagen über die Zeitskala der Silber-Sprungdiffusion in α-AgJ gewinnen, nicht jedoch über räumliche Parameter, wie z.B. die Sprungweite l, da die Wellenlängen weit größer als die atomaren Abstände sind. Ebenso kann man mit Röntgenstreuexperimenten nur statische Eigenschaften von Kristallgittern untersuchen, da die Frequenzen von Röntgenstrahlen um Größenordnungen oberhalb der Platzwechsel- oder Phononenfrequenzen liegen.

Die einzige Methode, die es gestattet, Bewegungsvorgänge in Festkörpern gleichzeitig sowohl räumlich als auch zeitlich aufzulösen, ist die Neutronenstreuung; denn die DE BROGLIE-Wellenlänge sog. kalter (subthermischer) Neutronen mit Energien der Größenordnung meV oder Frequenzen um 10^{11} Hz liegt im Bereich einiger Å. Abb.4-1 zeigt den Zusammenhang zwischen Frequenz ν und Wellenlänge λ für elektromagnetische Strahlung und Neutronen, sowie den Bereich von ν und λ, der für die räumliche und zeitliche Untersuchung von Diffusionserscheinungen in Festkörpern zugänglich sein muß.

Bei der Streuung an den Atomen oder Ionen eines Kristallgitters kann ein Neutron Energie mit dem Streusystem austauschen. So kann dabei z.B. ein Phonon erzeugt oder

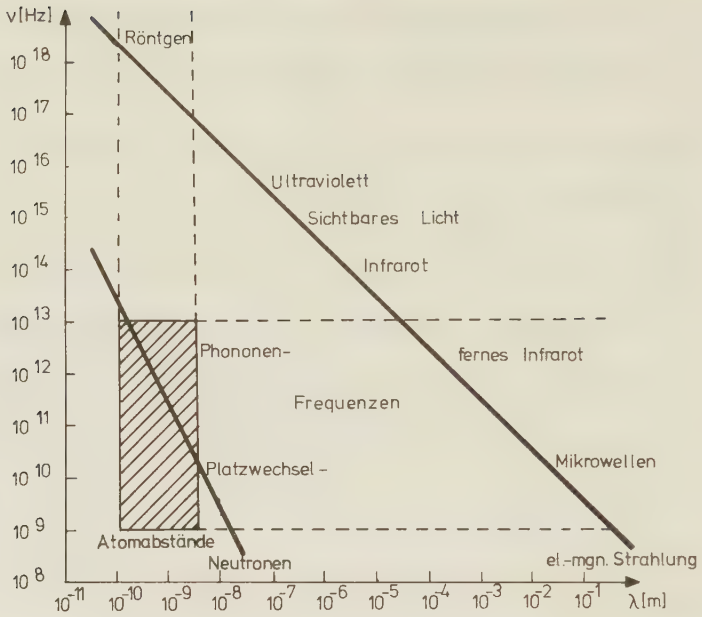


Abb. 4-1: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREQUENZ UND WELLENLÄNGE FÜR NEUTRONEN UND ELEKTROMAGNETISCHE STRAHLUNG

absorbiert werden. Die Energieänderung der Neutronen liegt dann i.a. in der Größenordnung von 10 bis 50 meV (Phononenenergie) - man spricht von inelastischer Streuung. Sehr viel geringere Energieüberträge zwischen Streusystem und Neutron können auftreten, wenn man die Wechselwirkung mit einzelnen Teilchen betrachtet, da deren Quantenzustände

auf der Energieskala praktisch beliebig dicht liegen. Daher sollte die sog. quasielastische Streuung bei Energieüberträgen bis etwa 10 meV Informationen über die Diffusionsbewegung einzelner Teilchen enthalten.

Neutronen werden nicht wie Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen, sondern an den Kernen der zu untersuchenden Atome oder Ionen gestreut. Betrachtet man nur die Wechselwirkung mit einer einzigen Ionensorte, wie z.B. Silberionen in α-AgJ, so ist das Streuvermögen, das durch die Streulänge b beschrieben wird, nicht für alle Streuzentren gleich, da sie sich in Massenzahl oder Kernspinrichtung unterscheiden können. Daher interferieren die von den einzelnen Ionen ausgehenden Partialwellen nicht vollständig miteinander, so daß ein Streuanteil übrig bleibt, der nur durch die Wechselwirkung der Neutronen mit einem einzelnen Ion beschrieben wird und keine Phasenunterschiede verschiedener Partialwellen enthält. Dieser Anteil wird als inkohärente Streuung bezeichnet.

Um Aussagen über atomare Diffusionsbewegungen zu gewinnen, ist man daher am inkohärenten Anteil der quasielastischen Neutronenstreuung interessiert.

Obwohl diese Untersuchungsmethode schon länger bekannt ist - erste Arbeiten wurden im Jahre 1954 veröffentlicht [35] - , beschäftigte man sich bisher nur mit Streusystemen, in denen die Teilchenbewegung im mikroskopischen Bild durch einen der folgenden einfachen Grenzfälle

beschrieben werden kann [+]):

1. kontinuierliche Diffusion (z.B. in Flüssigkeiten) mit verschwindender Ruhedauer $\tau_0 \to 0$
2. Sprungdiffusion mit vernachlässigbar kleiner Sprungdauer $\tau_1 \to 0$ (z.B. Wasserstoff-Diffusion in Metallen)

In der vorliegenden Arbeit wird zum ersten Mal der Versuch unternommen, mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung eine Bewegung von Teilchen in Festkörpern zu analysieren, von der man auf Grund der Mikrowellenuntersuchungen annehmen kann, daß es sich um eine Sprungdiffusion ($\tau_0 \neq 0$) mit nicht verschwindender Sprungdauer ($\tau_1 \neq 0$) handelt.

Bevor in Abschnitt 4 B auf experimentelle Einzelheiten des benutzten Spektrometers eingegangen wird, soll im folgenden Teil 4 A kurz auf den Zusammenhang zwischen Streuintensität und mikroskopischer Beschreibung der Bewegung der Streuzentren eingegangen werden.

[+]) Zwar liegen erste Messungen an α-AgJ aus dem Jahre 1974 vor [29], doch ließ das damalige Auflösungsvermögen eine genauere Analyse der Spektren nicht zu.

4 A Theoretische Grundlagen der Neutronenstreuung

Ein Strahl monoenergetischer Neutronen, der durch den Wellenvektor $\underline{k}_o$ beschrieben werde (für unpolarisierte Neutronen braucht der Spin nicht berücksichtigt zu werden), soll auf eine Probe treffen und dort in einen Raumwinkelbereich von Ω bis $\Omega + d\Omega$ gestreut werden. Die Kreisfrequenz der Neutronen ändere sich dabei um einen Betrag zwischen ω und $\omega + d\omega$, der Wellenvektor der auslaufenden Neutronen liege zwischen $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_1 + d\underline{k}_1$:

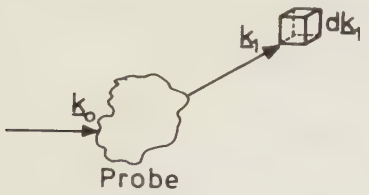


Abb. 4-2

Das Streusystem möge aus dem Zustand n_o mit der Energie E_o in den Zustand n_1 mit der Energie E_1 übergehen. Ist $V(\underline{r})$ das Streupotential am Ort $\underline{r}$, so gilt nach der "Goldenen Regel" der Störungstheorie erster Ordnung für die Wahrscheinlichkeit für diesen Streuprozeß:

$$W(\underline{k}_o n_o \rightarrow \underline{k}_1 n_1)\, d\underline{k}_1 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle k_1 n_1 | V(r) | k_o n_o \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{E_o - E_1}{\hbar} - \omega\right) \rho(\underline{k}_1)\, d\underline{k}_1 \qquad (15)$$

wobei $\rho(\underline{k}) = (2\pi)^{-3} \rho_n$ für alle $\underline{k}$ die Dichte der Neutronenzustände ist (ρ_n = Anzahldichte der Neutronen).

Die Wahrscheinlichkeit für die Zustandsänderung der Neutronen bei beliebigem Anfangs- und Endzustand des Streusystems ist dann gegeben durch:

$$W'(\underline{k}_o \rightarrow \underline{k}_1)\, d\underline{k}_1 = \sum_{n_o} p(n_o) \sum_{n_1} W(\underline{k}_o n_o \rightarrow \underline{k}_1 n_1)\, d\underline{k}_1 \qquad (16)$$

($p(n_o)$ = Besetzungszahl des Ausgangszustandes).
Die Summation erstreckt sich jeweils über sämtliche Zustände des Streusystems.

Bezeichnet man mit $I_o = \rho_n \hbar |\underline{k}_o|/m$ (m = Neutronenmasse) den einfallenden Neutronenfluß, so gilt für den doppelt differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\underline{k}_1} := \frac{W'(\underline{k}_o \rightarrow \underline{k}_1)}{I_o} \quad . \qquad (17)$$

Das Differential $d\underline{k}_1$ kann man durch den zugehörigen Raumwinkelbereich $d\Omega$ und den Bereich für die Änderung der Kreisfrequenz $d\omega$ ausdrücken, da gilt:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \underline{k}_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \underline{k}_o^2}{2m} \qquad (18)$$

$$\Rightarrow \quad d\underline{k}_1 = \frac{m}{\hbar} |\underline{k}_1|\, d\Omega\, d\omega \quad . \qquad (19)$$

Als doppelt differentieller Streuquerschnitt ergibt sich dann:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{m^2}{\hbar^2 \rho_n} \frac{|\underline{k}_1|}{|\underline{k}_o|} W'(\underline{k}_o \rightarrow \underline{k}_1) \quad . \qquad (20)$$

Diese Größe ist direkt proportional zur Zählrate I der Neutronen, die man im Raumwinkelbereich von Ω bis $\Omega + d\Omega$ mit Kreisfrequenzänderungen zwischen ω und $\omega + d\omega$ registriert:

$$I(\Omega,\omega) \quad \propto \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} \quad . \tag{21}$$

Da die Streuung an den Atomkernen der Probe erfolgt, kann man die räumliche Ausdehnung der Streuzentren vernachlässigen und als Streupotential das sog. FERMI-Pseudo-Potential einsetzen:

$$V(r) \;=\; \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{N} b_i\, \delta(r - R_i) \quad , \tag{22}$$

wobei $\underline{R}_i$ der Ortsvektor und b_i die Streulänge als Maß für das Streuvermögen des i-ten Kerns sind. Die Summation erstreckt sich über sämtliche N Teilchen der Probe.

Ist

$$\hbar\underline{\varkappa} \;=\; \hbar\underline{k}_0 \;-\; \hbar\underline{k}_1 \tag{23}$$

der Impulsübertrag der Neutronen auf die Probe, so gilt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \;=\; \frac{|k_1|}{|k_0|} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \Big| \sum_{j=1}^{N} \langle n_1 | b_j e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j} | n_0 \rangle \Big|^2 \, \delta\!\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) \quad , \tag{24}$$

oder wenn man den doppelt differentiellen Streuquerschnitt auf ein Streuzentrum bezieht:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} \;=\; \frac{1}{N} \frac{|k_1|}{|k_0|} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \Big| \sum_{j=1}^{N} \langle n_1 | b_j e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j} | n_0 \rangle \Big|^2 \delta\!\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) . \tag{25}$$

Da man die Streulängen b_i für die einzelnen Kerne i.a. nicht kennt, führt man Mittelwerte ein:

$$\overline{b} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} b_i \quad , \quad \overline{b^2} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} b_i^2 \quad . \tag{26}$$

Mit der Abkürzung

$$\langle j \rangle = \langle n_1 | e^{i\varkappa \underline{R}_j} | n_0 \rangle \tag{27}$$

kann man schreiben

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} &= \frac{1}{N}\frac{|\underline{k}_1|}{|\underline{k}_0|}\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0)\left[\overline{b^2}\sum_{i=1}^{N}|\langle i\rangle|^2 + \overline{b}^2\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\langle j^*\rangle\langle i\rangle\right]\delta\left(\frac{E_0-E_1}{\hbar}-\omega\right) \\ &= \frac{1}{N}\frac{|\underline{k}_1|}{|\underline{k}_0|}\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0)\left[(\overline{b^2}-\overline{b}^2)\sum_{i=1}^{N}|\langle i\rangle|^2 + \overline{b}^2\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\langle j^*\rangle\langle i\rangle\right]\delta\left(\frac{E_0-E_1}{\hbar}-\omega\right). \end{aligned} \tag{28}$$

Man erkennt also, daß sich der doppelt differentielle Streuquerschnitt aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der erste nur von der Lage jedes einzelnen Kerns abhängt, jedoch keine Interferenzterme enthält. Dieser Anteil beschreibt demnach die inkohärente Streuung, die Informationen über die Bewegung einzelner Atome oder Ionen in Festkörpern enthält; der andere wird als kohärenter doppelt differentieller Streuquerschnitt bezeichnet:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega}\right)_{ink} &= \frac{1}{N}\frac{|\underline{k}_1|}{|\underline{k}_0|}(\overline{b^2}-\overline{b}^2)\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0)\sum_{i=1}^{N}|\langle i\rangle|^2\ \delta\left(\frac{E_0-E_1}{\hbar}-\omega\right) \\ &= \frac{\sigma_{ink}}{4\pi}\frac{|\underline{k}_1|}{|\underline{k}_0|}\, S_{ink}(\varkappa,\omega) \end{aligned} \tag{29a}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega}\right)_{koh} = \frac{1}{N}\frac{|k_1|}{|k_0|}\,\bar{b}^2 \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle j^*\rangle\langle i\rangle\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right)$$

$$= \frac{\sigma_{koh}}{4\pi}\,\frac{|k_1|}{|k_0|}\, S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) \qquad (29b)$$

Dabei werden

$$S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{1}{N}\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N} |\langle i\rangle|^2\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) \qquad (30a)$$

$$S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{1}{N}\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle j^*\rangle\langle i\rangle\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) \qquad (30b)$$

als inkohärente bzw. kohärente Streufunktion bezeichnet, die nur von den Eigenschaften der Streusubstanz abhängen. σ_{ink} und σ_{koh} sind die totalen Streuquerschnitte:

$$\sigma_{ink} = \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega}\right)_{ink} d\Omega\, d\omega = 4\pi\,(\overline{b^2} - \bar{b}^2) \qquad (31a)$$

$$\sigma_{koh} = \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega}\right)_{koh} d\Omega\, d\omega = 4\pi\,\bar{b}^2 \qquad (31b)$$

Wie man sieht, tritt dann keine inkohärente Streuung auf, wenn die Streulängen aller Atomkerne identisch sind, so daß $\overline{b^2} = \bar{b}^2$.

Es soll an dieser Stelle noch auf die wichtige Beziehung

$$\int S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)\, d\omega = 1 \qquad (32)$$

hingewiesen werden.

Der gesamte doppelt differentielle Streuquerschnitt kann jetzt dargestellt werden als:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{|k_1|}{|k_0|} \left(\sigma_{ink}\, S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{koh}\, S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\right) . \qquad (33)$$

Ein typisches Spektrum für konstantes $\underline{\varkappa}$ zeigt Abb.4-3. Dabei wird meistens die Gesamt-Streufunktion

$$S(\underline{\varkappa},\omega) = \sigma_{ink}\, S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{koh}\, S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) \qquad (34)$$

dargestellt, da sie nicht von der speziellen Wahl der Wellenlänge der einfallenden Neutronen abhängt.

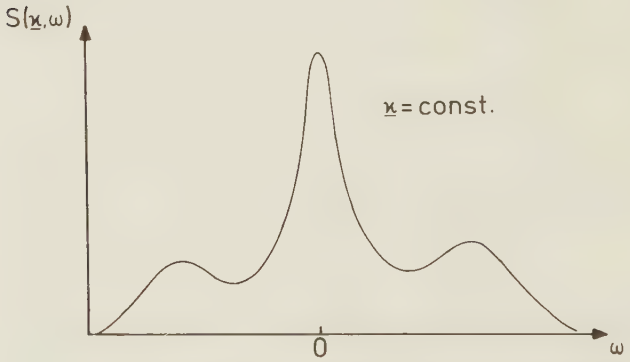


Abb. 4-3: BEISPIEL FÜR EIN SPEKTRUM S(ϰ,ω)

Man sieht, daß $S(\underline{\varkappa},\omega)$ i.a. bei $\omega = 0$ (elastische Streuung) ein Maximum aufweist - die elastische Linie. Je nach Art des Streusystems können die Flanken z.B. quasielastisch verbreitert sein. Bei größeren Frequenzen können weitere

Maxima auftreten, die etwa durch Phononenzustände hervorgerufen werden können.

Man kann zeigen [36], daß für die Spektren $S(\underline{\varkappa},\omega)$ folgende Symmetrie-Beziehung gilt:

$$S(\underline{\varkappa},\omega) = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} S(\underline{\varkappa},-\omega) \qquad \text{für Systeme mit Inversions-Symmetrie} \tag{35}$$

Für konstantes $\underline{\varkappa}$ gegen ω aufgetragen ist S also, bis auf einen BOLTZMANN-Faktor, der die unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten der beteiligten Zustände des Streusystems bei gegebener Temperatur T beschreibt, symmetrisch. Für Energieüberträge $\hbar\omega$, die klein gegen die thermische Energie $k_B T$ sind, wie sie bei der quasielastischer Neutronenstreuung z.B. bei 250 °C auftreten, kann der BOLTZMANN-Faktor etwa gleich 1 gesetzt werden.

Anhand von Gl.(33) ist zu erkennen, daß man im Experiment stets die Gesamt-Streufunktion $S(\underline{\varkappa},\omega)$ erhält, nicht aber den inkohärenten Anteil allein (falls $\sigma_{koh} \neq 0$).

Während die Streufunktion selbst eine recht abstrakte Größe ist, kommt der doppelt FOURIER-Transformierten

$$G_s(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r} - \omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega \tag{36a}$$

bzw.

$$G(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r} - \omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega \tag{36b}$$

eine anschauliche Bedeutung zu, wie nun gezeigt werden soll.

Nach (27) und (30 a) folgt:

$$G_s(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3}\frac{1}{N}\sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0)\iint\sum_{j=1}^{N} |\langle n_1|e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j}|n_0\rangle|^2\,\delta\left(\frac{E_0-E_1}{\hbar}-\omega\right)e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\,d\underline{\varkappa}\,d\omega$$

$$= (2\pi)^{-3}\frac{1}{N}\int\sum_{n_0} p(n_0)\sum_{j=1}^{N}\langle n_0|e^{i\underline{\varkappa}(\underline{R}_j(t)-\underline{R}_j(0))}|n_0\rangle\, e^{-i\underline{\varkappa}\underline{r}}\,d\underline{\varkappa}\quad , \tag{37}$$

wobei

$$e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j(t)} = e^{-iHt/\hbar}\,e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j}\,e^{iHt/\hbar} \tag{38}$$

der zeitabhängige HEISENBERG-Operator ist (H = HAMILTON-Operator für das Streusystem). Der Ausdruck

$$\sum_{n_0} p(n_0)\sum_{j=1}^{N}\langle n_0|e^{i\underline{\varkappa}(\underline{R}_j(t)-\underline{R}_j(0))}|n_0\rangle \tag{39}$$

beschreibt gerade den thermischen Mittelwert

$$\sum_{j=1}^{N}\left\langle e^{i\underline{\varkappa}(\underline{R}_j(t)-\underline{R}_j(0))}\right\rangle_T \quad , \tag{40}$$

so daß folgt:

$$G_s(\underline{r},t) = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle\int_V \delta(\underline{r}-\underline{R}_j(0)-\underline{r}')\,\delta(\underline{r}'-\underline{R}_j(t))\,d\underline{r}'\right\rangle_T \quad , \tag{41}$$

wobei die Beziehung

$$e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j(t)} = \int_V e^{i\underline{\varkappa}\underline{r}'}\,\delta(\underline{r}'-\underline{R}_j(t))\,d\underline{r}' \tag{42}$$

(V = Volumen des Streusystems)

benutzt wurde. Für ein homogenes System hängt der Integrand nicht mehr von $\underline{r}'$ ab, und man kann mit $\rho_o = N/V$ = Teilchenzahldichte schreiben:

$$G_s(\underline{r},t) = \rho_o^{-1} \sum_{j=1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_j(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_j(t)) \rangle_T \quad . \tag{43}$$

$G_s(\underline{r},t)$ läßt sich klassisch als eine Orts-Zeit-Korrelationsfunktion interpretieren und gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, ein Teilchen zur Zeit t am Ort $\underline{r}$ anzutreffen, wenn es sich zur Zeit 0 im Ursprung ($\underline{r} = \underline{0}$) befand. $G_s(\underline{r},t)$ hängt also unmittelbar mit der Diffusionsbewegung der streuenden Teilchen zusammen und kann mit Hilfe von Modellen berechnet werden. So gilt z.B. für die isotrope Diffusion in Flüssigkeiten der wohlbekannte Ausdruck:

$$G_s^{fl}(\underline{r},t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-\frac{r^2}{4Dt}) \quad , \tag{44}$$

wobei D der Diffusionskoeffizient ist.

Auf entsprechende Weise ergibt sich die FOURIER-Transformierte der kohärenten Streufunktion als allgemeine Korrelationsfunktion, die auch Paar-Korrelation enthält:

$$G(\underline{r},t) = \rho_o^{-1} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_j(t)) \rangle_T = G_s(\underline{r},t) + G_d(\underline{r},t)$$

$$\text{mit} \quad G_d(\underline{r},t) = \rho_o^{-1} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_j(t)) \rangle_T \tag{45}$$

(der Index d steht dabei für "distinct" = verschieden).

Diese Korrelationsfunktionen sind zum ersten Mal von VAN HOVE 1954 eingeführt worden [35] und werden auch nach ihm benannt.

Abb.4-4 zeigt mögliche Verläufe von $G_s(r,t)$ bzw. $G_d(r,t)$ für verschiedene Zeiten (eindimensional) z.B. für flüssige Systeme.

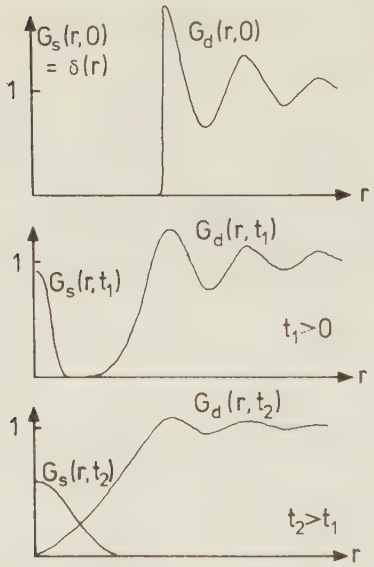


Abb. 4-4:
BEISPIEL FÜR DIE KORRELATIONSFUNKTIONEN $G_s(r,t)$ UND $G_d(r,t)$

$G_d(r,0)$ charakterisiert dabei die statische Struktur des Streusystems. So entspricht der Wert von r, bei dem $G_d(r,0)$ das erste Maximum annimmt, gerade dem mittleren Abstand nächster Nachbarn. Die Selbst-Korrelationsfunktion $G_s(r,t)$ wird im Laufe der Zeit über den gesamten Raum verschmiert, während sie für t = 0 durch

eine Delta-Funktion $\delta(r)$ beschrieben wird, da sich das Teilchen, das zur Zeit 0 im Ursprung saß, nach genügend langen Zeiträumen mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit überall befinden kann.

Betrachtet man nun die Streuung an einer Probe, die wie Silberjodid aus zwei verschiedenen Teilchensorten gleicher Anzahl N/2 besteht, so kann man für jede getrennt Mittelwerte der Streulängen (entsprechend Gl.(26)) einführen:

$$\overline{b_{Ag}} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N/2} b_i \quad , \quad \overline{b_{Ag}^2} = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N/2} b_i^2$$

$$\overline{b_J} = \frac{2}{N} \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} b_i \quad , \quad \overline{b_J^2} = \frac{2}{N} \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} b_i^2 \quad . \tag{46}$$

$i = 1, \ldots, N/2$ kennzeichnet dabei die Silberionen und $i = (N/2)+1, \ldots, N$ die Jodionen.

Dann erhält man sechs verschiedene Anteile für die Streufunktion:

$$S(\underline{\varkappa},\omega) = \sigma_{ink}^{Ag} S_{ink}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{ink}^{J} S_{ink}^{J}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{koh}^{Ag} S_{koh}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{koh}^{J} S_{koh}^{J}(\underline{\varkappa},\omega) +$$

$$+ (\sigma_{koh}^{Ag} \sigma_{koh}^{J})^{1/2} \left(S^{Ag-J}(\underline{\varkappa},\omega) + S^{J-Ag}(\underline{\varkappa},\omega) \right) \quad . \tag{47}$$

Dabei ist:

$$\sigma_{ink}^{Ag} = 4\pi(\overline{b_{Ag}^2} - \bar{b}_{Ag}^2) \quad , \quad \sigma_{koh}^{Ag} = 4\pi\,\bar{b}_{Ag}^2$$
$$\sigma_{ink}^{J} = 4\pi(\overline{b_{J}^2} - \bar{b}_{J}^2) \quad , \quad \sigma_{koh}^{J} = 4\pi\,\bar{b}_{J}^2 \qquad (48)$$

$$S_{ink}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N/2} |\langle i\rangle|^2\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right)$$

$$S_{koh}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=1}^{N/2} \langle i\rangle\langle j\rangle^{*}\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right)$$

$$S_{ink}^{J}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} |\langle i\rangle|^2\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right)$$

$$S_{koh}^{J}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N}\sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle i\rangle\langle j\rangle^{*}\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) \qquad (49)$$

$$S^{Ag-J}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle i\rangle\langle j\rangle^{*}\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right)$$

$$S^{J-Ag}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{n_0}\sum_{n_1} p(n_0) \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle i\rangle^{*}\langle j\rangle\, \delta\left(\frac{E_0 - E_1}{\hbar} - \omega\right) .$$

Die zugehörigen Teil-Korrelationsfunktionen beschreiben:

a) die Selbstkorrelation der Silberionen

$$G_s^{Ag}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S_{ink}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r} - \omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega \qquad (50a)$$

$$= \frac{2}{\rho_0} \sum_{i=1}^{N/2} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_i(t))\rangle_T$$

b) die Korrelation zwischen irgendzwei Silberionen

$$G^{Ag}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S^{Ag}_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega$$

$$= \frac{2}{\rho_o} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r}-\underline{R}_j(t)) \rangle_T \qquad (50b)$$

c) die Selbstkorrelation der Jodionen

$$G^{J}_{s}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S^{J}_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega$$

$$= \frac{2}{\rho_o} \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r}-\underline{R}_i(t)) \rangle_T \qquad (50c)$$

d) die Korrelation zwischen irgendzwei Jodionen

$$G^{J}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S^{J}_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega$$

$$= \frac{2}{\rho_o} \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r}-\underline{R}_j(t)) \rangle_T \qquad (50d)$$

e) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich zur Zeit t ein Jodion am Ort $\underline{r}$ befindet, wenn zur Zeit 0 ein Silberion im Ursprung war

$$G^{Ag-J}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S^{Ag-J}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega$$

$$= \frac{2}{\rho_o} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r}-\underline{R}_j(t)) \rangle_T \qquad (50e)$$

f) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich zur Zeit t ein Silberion am Ort $\underline{r}$ befindet, wenn zur Zeit 0 ein Jodion im Ursprung war

$$G^{J-Ag}(\underline{r},t) = (2\pi)^{-3} \iint S^{J-Ag}(\underline{\varkappa},\omega)\, e^{-i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{\varkappa}\, d\omega$$

$$= \frac{2}{\rho_0} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} \langle \delta(\underline{R}_j(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_i(t)) \rangle_T \quad . \tag{50f}$$

Da aber der inkohärente Streuquerschnitt von Jod σ^J_{ink} vernachlässigbar gering ist, liefert der Term $\sigma^J_{ink} S^J_{ink}$ praktisch keinen Beitrag zur Streuung.

Die Größen S^J_{koh}, S^{Ag-J}, S^{J-Ag} sind nur dann wesentlich von 0 verschieden, wenn der Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}$ die BRAGG-Bedingung

$$\hbar|\underline{\varkappa}| = n\, h / d \quad , \quad n = 0,1,2,\ldots \tag{51}$$

(d = Abstand zweier Netzebenen des Jodteilgitters) erfüllt oder wenn der Energieübertrag $\hbar\omega$ in die Nähe der Energien optischer Phononen mit genügend großer Zustandsdichte kommt, die aber außerhalb des quasi-elastischen Bereiches liegen (i.a. >10 meV). Nach (50d) gilt nämlich:

$$S^J_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) = \Big\langle \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} (2\pi)^{-1} \iint \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_j(t))\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt \Big\rangle_T$$

$$= (2\pi)^{-1} \Big\langle \int \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{i\underline{\varkappa}(\underline{R}_i(0) - \underline{R}_j(t))}\, e^{-i\omega t}\, dt \Big\rangle_T \quad . \tag{52}$$

Wenn man die Fehlordnung der Jodionen und ihre Schwingungen vernachlässigt, d.h. wenn man nur die Streuung für Energieüberträge < 10 meV betrachtet, so ist

$$\underline{R}_j(t) = \underline{R}_j = \text{const} \quad \text{für alle } t\,; \quad j = \frac{N}{2}+1, \ldots, N \quad , \tag{53}$$

und es folgt:

$$S^{J}_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) = \left\langle \sum_{i=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_i} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{-i\underline{\varkappa}\underline{R}_j} \right\rangle_T \delta(\omega) \quad . \tag{54a}$$

Entsprechend gilt für S^{Ag-J} und S^{J-Ag}:

$$\begin{aligned} S^{Ag-J}(\underline{\varkappa},\omega) &= \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} (2\pi)^{-1} \iint \delta(\underline{R}_i(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_j(t))\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt \right\rangle_T \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_i(0)} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{-i\underline{\varkappa}\underline{R}_j} \right\rangle_T \delta(\omega) \end{aligned} \tag{54b}$$

$$\begin{aligned} S^{J-Ag}(\underline{\varkappa},\omega) &= \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} (2\pi)^{-1} \iint \delta(\underline{R}_j(0))\, \delta(\underline{r} - \underline{R}_i(t))\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt \right\rangle_T \\ &= \left\langle \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{i\underline{\varkappa}\underline{R}_j} (2\pi)^{-1} \int \sum_{i=1}^{N/2} e^{-i\underline{\varkappa}\underline{R}_i(t)}\, e^{-i\omega t}\, dt \right\rangle_T \quad . \end{aligned} \tag{54c}$$

Die Summe $\sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N} e^{\pm i\underline{\varkappa}\underline{R}_j}$ stellt aber gerade die Streuamplitude des Jodteilgitters (kubisch raumzentriert im Falle des α-AgJ) dar und ist praktisch nur für Impulsüberträge, die die BRAGG-Bedingung (51) erfüllen, von 0 verschieden.

Die Streuung außerhalb der BRAGG-Reflexe wird für kleine Energieüberträge also nur durch zwei Terme beschrieben,

die allein von der Korrelation der Bewegungen zweier Silberionen abhängen:

$$S(\underline{\varkappa},\omega) = \sigma_{ink}^{Ag} S_{ink}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) + \sigma_{koh}^{Ag} S_{koh}^{Ag}(\underline{\varkappa},\omega) \quad \text{für} \begin{cases} \hbar|\underline{\varkappa}| = nh/d \\ \hbar\omega < 10\,\text{meV} \end{cases} . \qquad (55)$$

Da die Silberionen in α-AgJ als vollständig fehlgeordnet angesehen werden können, also nicht an feste Gitterplätze gebunden sind, sollte die gesamte Streuung für kleine Energieüberträge durch die Diffusionsbewegung der Silberionen zu erklären sein und keinen rein elastischen Anteil enthalten.

4 B Experimentelles

Die Messungen wurden am IN5-Flugzeit-Spektrometer des Institut LAUE-LANGEVIN in Grenoble ausgeführt. Abb.4-5 zeigt die Versuchsanordnung schematisch.

Die im Kernreaktor erzeugten thermischen Neutronen werden in einem Moderator mit flüssigem Deuterium der Temperatur 25 K abgebremst. Ihr Geschwindigkeitsspektrum entspricht dann einer 25 K-MAXWELL-Verteilung. Über einen Neutronenleiter gelangen die sog. "kalten" Neutronen zum Spektrometer. Der Neutronenleiter besteht aus einer innen mit Glas verkleideten Metallröhre mit einem Krümmungsradius von 2700 m. An den Wänden dieses Kanals werden die Neutronen totalreflektiert und können ihn daher nicht verlassen. Der Fluß der auf die Probe treffenden Neutronen beträgt etwa 10^5 $cm^{-2}s^{-1}$. Der Querschnitt des Neutronenstrahls beträgt am Ort der Probe 2 x 5 cm^2. Mit Hilfe eines 4-Chopper-Systems, auf dessen Wirkungsweise unten genauer eingegangen wird, werden Pulse monoenergetischer Neutronen erzeugt. Mit einem Monitor wird der Gesamtneutronenstrom während einer Messung bestimmt. Ein zweiter Monitor in einem Abstand von 4,454 m (hinter der Probe) dient zur genauen Bestimmung der Wellenlänge der einfallenden Neutronen sowie der Transmission der Probe. An der Probe wird ein Teil der Neutronen gestreut und kann mit insgesamt 232 ^{3}He-Detektoren nachgewiesen werden, die in einem Abstand von 3,989 m vom Zentrum der Probe

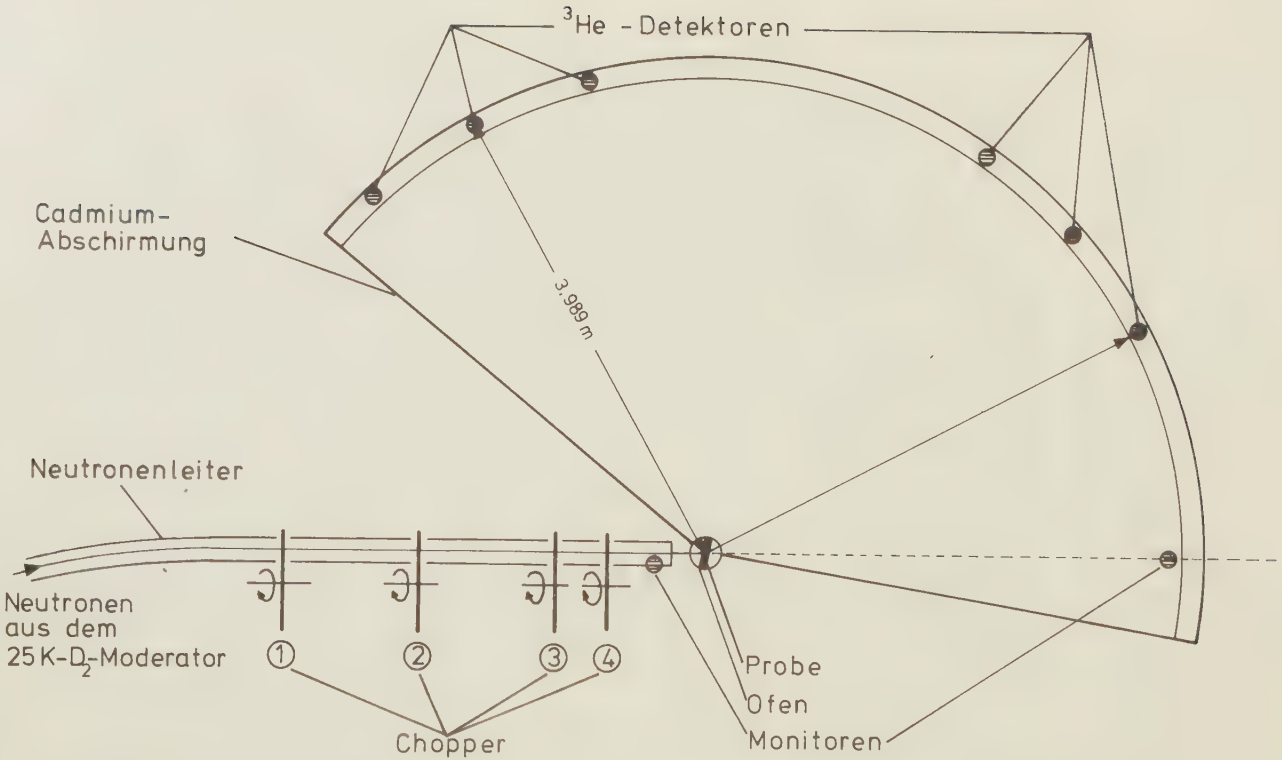


Abb. 4-5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES IN5-SPEKTROMETERS

bei verschiedenen Streuwinkeln auf DEBYE-SCHERRER-Kreisen angeordnet sind.

Beim Neutronen-Nachweis nutzt man die Kernreaktion $^{3}He\ (n,\gamma)\ ^{4}He$ aus, wobei der Einfangquerschnitt des ^{3}He mit abnehmender Neutronengeschwindigkeit ansteigt. Die γ-Quanten können mit einem Zählrohr registriert werden. Jeder Detektor hat ebenso wie die Monitoren 253 Zeitkanäle mit einer Kanalbreite von 23 µs, so daß die Neutronen jeweils nach ihrer Flugzeit (relativ zum Chopperimpuls) sortiert werden.

Aus Ablenkwinkel und Flugzeit kann man Impuls- und Energie- (bzw. Frequenz-) Änderung der gestreuten Neutronen berechnen.

Sämtliche Meßdaten werden mit einer geeignet konstruierten Datenverarbeitungsanlage auf Magnetband gespeichert, die gleichzeitig zur Überwachung der elektronischen Funktionen des Spektrometers dient. Einzelheiten dieses Systems findet man in der Literatur [37].

Das gesamte Spektrometer ist mit Cadmium-Platten abgeschirmt, da Cd einen sehr großen Absorptionsquerschnitt für subthermische Neutronen besitzt, so daß praktisch keine Neutronen aus dem Spektrometer ins Freie gelangen können.

Wirkungsweise des Choppersystems

Das Choppersystem dient zur Erzeugung von Pulsen monoenergetischer Neutronen. Dazu sind vier scheibenförmige Chopper mit radialen Schlitzen hintereinander angeordnet, wie in Abb.4-5 skizziert wurde. Der Abstand zwischen dem ersten und letzten Chopper beträgt 6,25 m. Alle Chopper stehen in einer festen Phasenbeziehung zueinander. Die Genauigkeit der Synchronisation beträgt $\pm$ 5 µs bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20000 min^{-1}.

Der erste und vierte Chopper dienen dazu, die Wellenlänge oder Energie der Neutronen festzulegen, da nur Neutronen geeigneter Geschwindigkeit den Schlitz sowohl des ersten als auch des vierten Choppers passieren können. Ist $\Delta\varphi$ die Phasenverschiebung und Δx der Abstand beider Chopper sowie ν_{Ch} ihre gemeinsame Drehzahl (20000 min^{-1}), so werden nur Neutronen mit Geschwindigkeiten

$$v_n = \frac{\Delta x \; \nu_{Ch}}{(\Delta\varphi/2\pi) + n} \qquad n = 0,1,2,\ldots \tag{56}$$

durchgelassen. Die Energieschärfe wird dabei durch die Breite der Chopperschlitze (20 mm) und die Synchronisationstoleranz gegeben.

Chopper 2 eliminiert Neutronen "höherer Ordnung" mit Geschwindigkeiten v_n für $n \geq 1$. Das kann in einem Orts-Zeit-Diagramm (Abb.4-6) verdeutlicht werden.

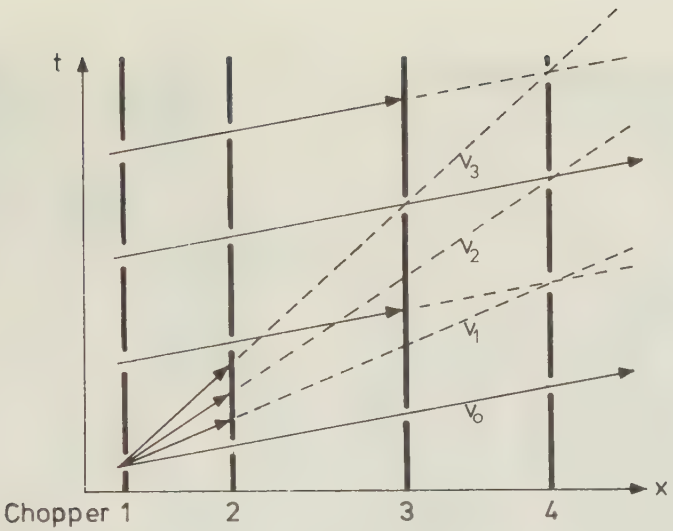


Abb.4-6: ZUR WIRKUNGSWEISE DES CHOPPERSYSTEMS

Während die bisher beschriebenen drei Chopper mit einheitlicher Drehzahl laufen, wird der letzte z.B. mit nur 10000 Umdrehungen pro Minute betrieben, um die Pulsfolge der Neutronen zu verringern. Dadurch kann verhindert werden, daß Neutronen eines Pulses, die bei der Streuung an der Probe einen großen Teil ihrer Energie verloren haben, zusammen mit den schnellsten Neutronen des nächsten Pulses nachgewiesen werden ("frame overlap").

Die Chopper haben Durchmesser von etwa 1 m und sind mit Gadoliniumoxid beschichtet. Abb.4-7 zeigt sie bei ent-

ferntem Abschirmgehäuse.

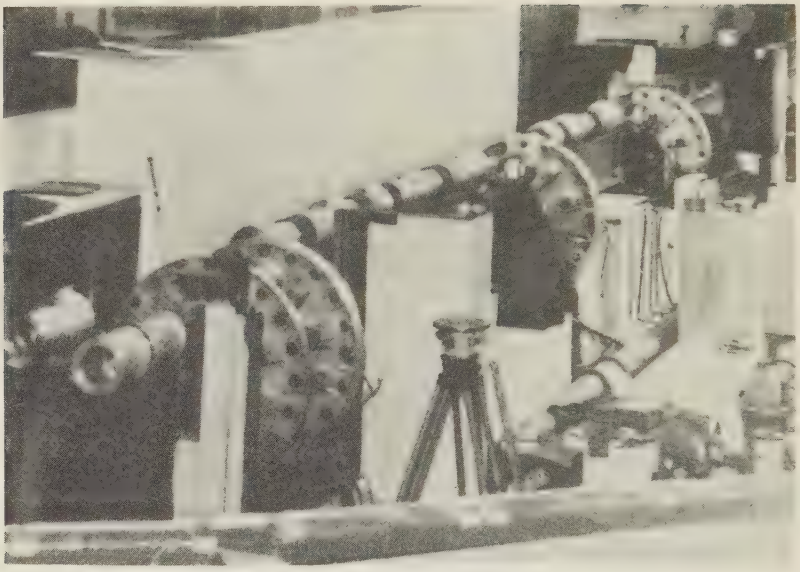


Abb. 4-7: CHOPPER-SYSTEM ZUR ERZEUGUNG MONOENERGETISCHER NEUTRONEN

Auf Einzelheiten des Kühlsystems, der Lagerung oder des Antriebs soll hier nicht eingegangen werden. Da hier die störanfälligsten Teile des gesamten Spektrometers liegen, ist in der Literatur ausführlich darüber berichtet worden [37].

Bei den vorliegenden Messungen wurde eine polykristalline Preßprobe der Dicke 2 mm mit einem Durchmesser von 48 mm verwendet. Ausgangsmaterial war ebenso wie bei den Mikrowellenmessungen Silberjodid der Firma Riedel-de-Haën (99,9 %). Die Ergebnisse einer Reinheitsprüfung wurden in Abschnitt 3 D beschrieben.

Die Probe war in einer Halterung aus Silber unter einem Winkel von 80° gegenüber dem einfallenden Neutronenstrahl angeordnet (siehe Abb.4-5).

Als Heizung diente ein Widerstandsofen, dessen Temperatur bis auf 1 K konstant gehalten wurde. Die Messungen wurden bei 252 °C unter Vakuum ausgeführt.

Da der Neutronenfluß pro Wellenlängenintervall mit steigender Wellenlänge abnimmt, dafür aber die Energieschärfe der vom Choppersystem erzeugten monoenergetischen Neutronen zunimmt, muß man stets einen Kompromiß zwischen der Forderung nach genügend großen Zählraten und hinreichender Energieauflösung suchen. Für die Messungen an α-AgJ wurden Neutronen der Wellenlänge $\lambda_0 \approx 5$ Å verwendet, was einer Energie von etwa 3 meV entspricht. Die Energieauflösung lag bei etwa 0,18 meV oder 6 %.

Die Streuwinkel ϑ(ϑ = 27,5°, 41,5°, 55°, 105°, 119°, 133,5°) wurden außerhalb der Bereiche der BRAGG-Reflexe gewählt.

Die Meßdauer betrug 1995 min.

Zur Bestimmung der Untergrundstreuung, die z.B. vom Probenbehälter, von der Ofenwand oder vom Luftspalt zwischen Neutronenleiter und Ofen herrühren kann, wurde eine Leermessung ausgeführt, bei der die Probe durch ein Cadmium-Blech ersetzt wurde, in das ca. 150 Löcher von 0,3 mm Durchmesser gebohrt worden waren, so daß dessen Transmission in senkrechter Richtung etwa die gleiche wie die der Probe war ($T^{\perp}_{Cd\text{-}Blech} = 0{,}62$, $T^{\perp}_{Probe} = 0{,}59$). Allerdings nahm die Transmission dieses Cd-Siebes für nicht senkrecht auftreffende Neutronen stärker ab als die der Probe, so daß der Einfluß der Probe auf die Untergrundstreuung nicht vollständig simuliert werden konnte. Die Dauer der Leermessung betrug 1378 min.

Zur Normierung und Berücksichtigung verschiedener Detektorempfindlichkeiten bei verschiedenen Streuwinkeln, sowie zur exakten Bestimmung des Auflösungsvermögens wurde zusätzlich eine Messung mit einer 2 mm dicken Vanadium-Probe ausgeführt (Dauer: 242 min), da Vanadium nur rein elastisch oder aber inelastisch streut.

4 C Bestimmung von Wellenlänge und Auflösungsvermögen Korrektur der Flugzeit-Spektren

Aus dem Abstand der beiden Monitoren und der Flugzeit der Neutronen für diese Strecke wurde die Wellenlänge λ_o der einfallenden Neutronen berechnet. Sie lag bei 5,343 Å.

Das Auflösungsvermögen wurde mit Hilfe der Vanadiummessung bestimmt: Da Vanadium nicht quasielastisch streut, hat das Flugzeitspektrum die Form der Auflösungsfunktion (inelastische Beiträge sind von der elastischen Linie eindeutig getrennt). Sie läßt sich durch eine Überlagerung von GAUSS-Funktionen annähern. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde die beste Anpassung gesucht. Aus der Halbwertsbreite wurde die Energieauflösung als 0,177 meV berechnet. Das entspricht 6,25 %.

Da die aufgenommenen Flugzeit-Spektren noch Untergrundstreuung enthielten, mußte eine Korrektur vorgenommen werden. Dazu wurden zunächst die Zählraten der Messung mit dem Cadmium-Sieb, gewichtet mit dem Verhältnis der Meßzeiten bzw. Monitorzählraten von Proben- und Leermessung, abgezogen. Außerdem wurde rechnerisch berücksichtigt, daß der gestreute Neutronenstrahl innerhalb der Probe und der Probenhalterung gedämpft wurde (Selbstabschirmung)(siehe Anhang A). Der Einfluß von

Mehrfachstreuung konnte dabei vernachlässigt werden, da das Verhältnis von Streu- zu Absorptionsquerschnitt von AgJ für kalte Neutronen mit etwa 10 : 200 sehr klein ist.

Die unterschiedliche Detektor-Empfindlichkeit für Neutronen verschiedener Wellenlänge λ, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann

$$\varepsilon = 0{,}809 \left(1 - e^{-0{,}5599\ \lambda/\text{Å}} \right) \tag{57}$$

erforderte eine weitere Korrektur.

Gemäß Gl.(21), (33) und (34) wurde eine der Streufunktion proportionale Größe $I_{exp}^{korr}(\vartheta, t)$ berechnet. Dabei war zu berücksichtigen, daß die experimentellen Spektren nicht bei konstantem Impulsübertrag $\hbar|\underline{\varkappa}|$ aufgenommen wurden, sondern bei konstantem Streuwinkel ϑ, so daß sich $\hbar|\underline{\varkappa}|$ mit der Flugzeit änderte. So erhielt man die in Abb.4-8 dargestellten Flugzeitspektren. Die Spektren sind mit Hilfe der Vanadium-Messung normiert worden, um den Einfluß unterschiedlicher Detektor-Empfindlichkeiten bei verschiedenen Streuwinkeln zu eliminieren.

Mit Hilfe der Beziehungen

$$\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} + \hbar\omega \,, \quad |\underline{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$|d\omega| = \frac{m}{\hbar} x^2 t^{-3} |dt| \tag{58}$$

(t = Flugzeit für die Strecke x)

wurden diese Spektren in Frequenz- oder Energie-Spektren $I_{exp}^{korr}(\vartheta,\omega)$ umgerechnet. Sie sind in Abb.4-9 dargestellt. Wegen der geringen Intensität bei kleinen Streuwinkeln ist die Streuung der Meßpunkte dort besonders groß, so daß die beschriebenen Korrekturen auch zu negativen Zählraten führen konnten.

4 D Diskussion der Spektren

In den Flugzeit-Spektren erkennt man neben der relativ scharfen Linie bei etwa 1,33 ms m^{-1} einen breiten Untergrund bis hin zu Flugzeiten von 0,3 ms m^{-1}, der mit größerem Streuwinkel an Bedeutung gewinnt. Insbesondere bei den Reflexionsmessungen ($\vartheta > 80^{o}$) kann man eine Struktur dieses Untergrundes erkennen. Es werden bei diesen großen Streuwinkeln zwei Maxima bei etwa 0,56 ms m^{-1} bzw. 0,91 ms m^{-1} aufgelöst.

Für die Diskussion interessanter sind die Energie-Spektren, da sie gemäß (36) mit der Orts-Zeit-Korrelationsfunktion in Zusammenhang gebracht werden können. Da hier der Abstand zweier Meßpunkte nicht mehr wie in den Flugzeit-Spektren konstant ist (Vgl. Gl.(58)), treten keine Maxima neben der Linie bei $\hbar\omega = 0$ mehr auf. Zwar sind die Energie-Spektren nur bis zu Energieüberträgen von 10 meV gezeichnet, jedoch kann man aus den Einzeldaten erkennen, daß $I_{exp}^{korr}(\vartheta,\omega)$ stetig bis $\hbar\omega \rightarrow \infty$ abnimmt.

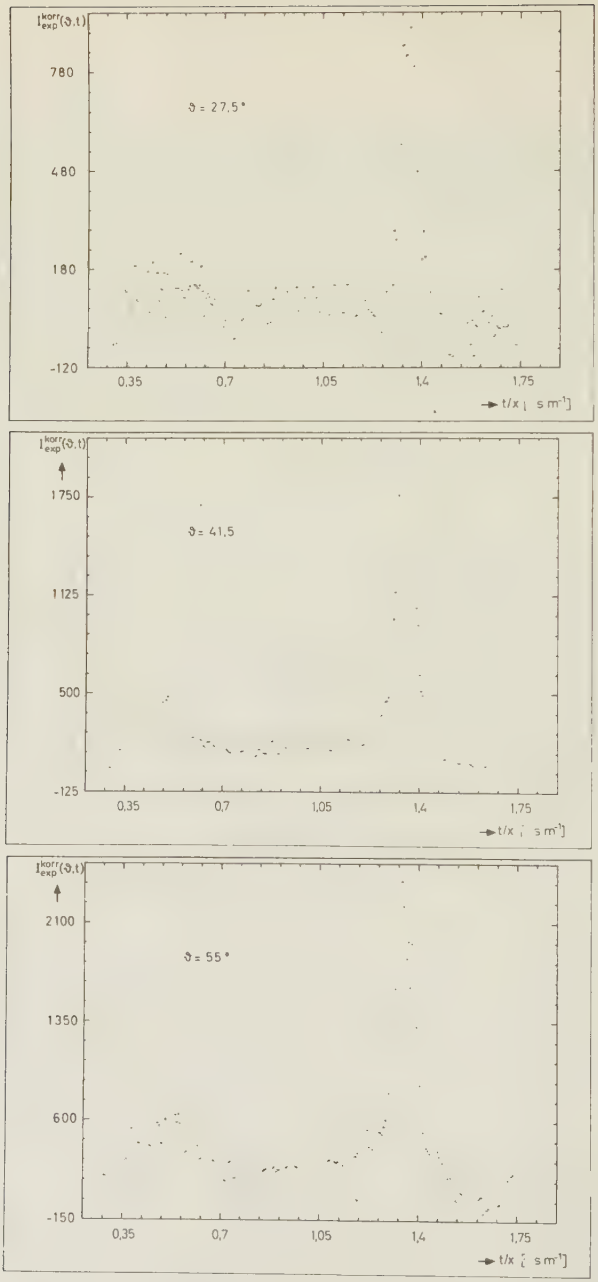
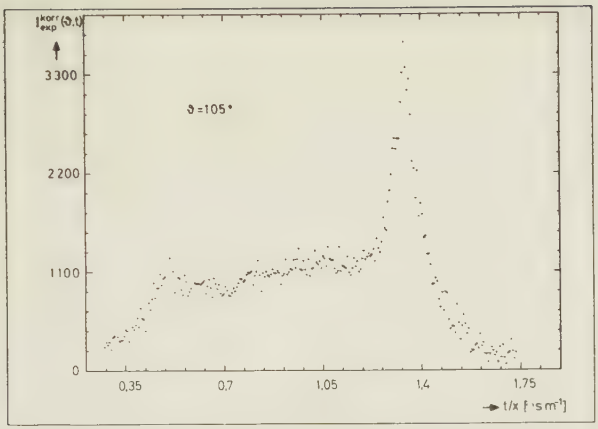
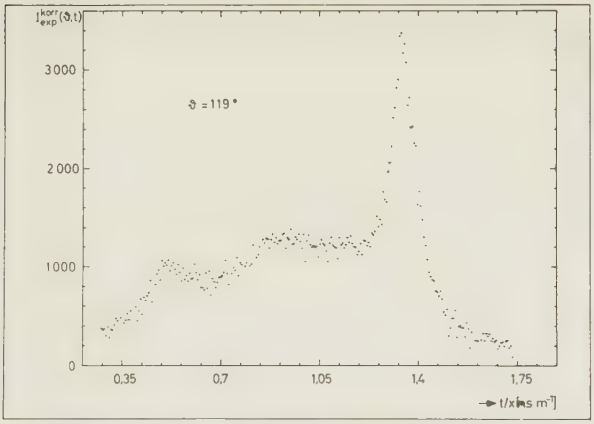
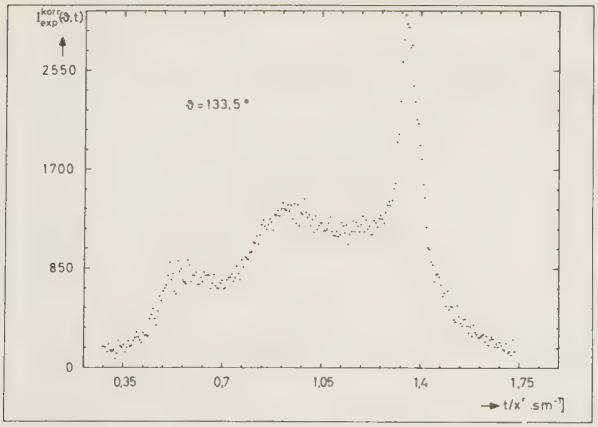


Abb. 4-8: FLUGZEITSPEKTREN FÜR α-AgJ BEI 252 °C


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,t)$
3300
2200
1100
0
ϑ = 105°
0,35
0,7
1,05
1,4
1,75
→ t/x [· s m⁻¹]


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,t)$
3000
2000
1000
0
ϑ = 119°
0,35
0,7
1,05
1,4
1,75
→ t/x [s m⁻¹]


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,t)$
2550
1700
850
0
ϑ = 133,5°
0,35
0,7
1,05
1,4
1,75
→ t/x' [s m⁻¹]

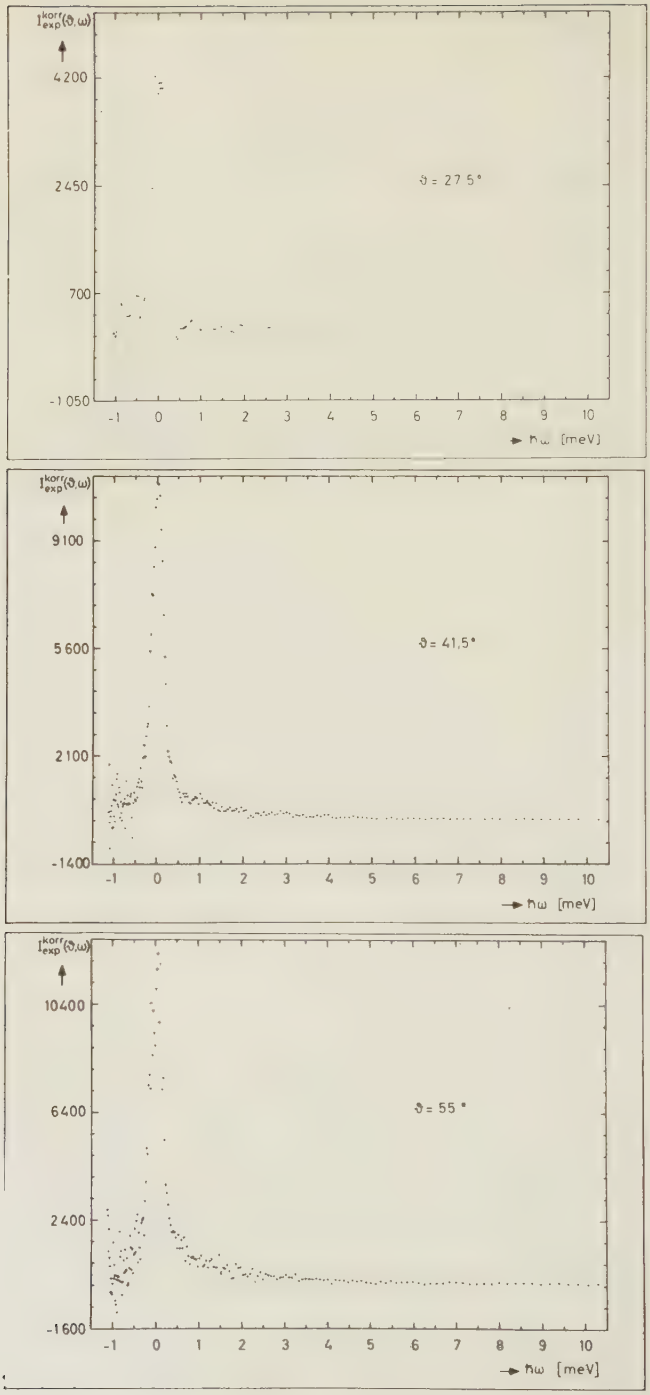
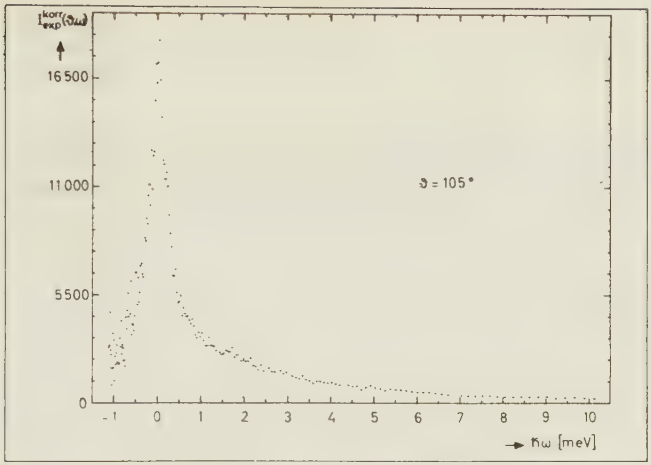
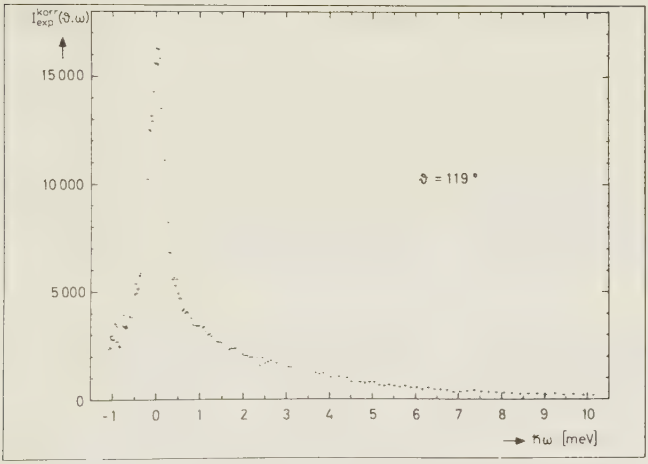
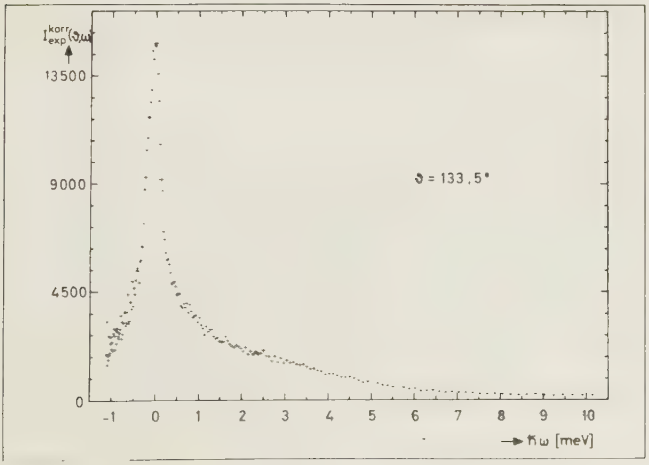


Abb. 4-9: ENERGIE-SPEKTREN FÜR α-AgJ BEI 252 °C


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,\omega)$
16500
11000
5500
0
ϑ = 105°
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
→ $\hbar\omega$ [meV]


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,\omega)$
15000
10000
5000
0
ϑ = 119°
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
→ $\hbar\omega$ [meV]


$I^{korr}_{exp}(\vartheta,\omega)$
13500
9000
4500
0
ϑ = 133,5°
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
→ $\hbar\omega$ [meV]

Die Asymmetrie der Spektren kommt dadurch zustande, daß die Messungen bei konstantem Streuwinkel und nicht bei konstantem Impulsübertrag ausgeführt wurden. So nimmt innerhalb eines Spektrums mit dem Energieübertrag auch $\hbar\omega$um bis zu 60 % zu.

In einer ersten groben Analyse kann man die experimentellen Spektren, insbesondere bei großen Streuwinkeln, in zwei Anteile zerlegen: Einem Untergrund, dessen Intensität und Breite mit wachsendem ϑ deutlich größer werden, scheint eine weitaus schärfere Linie bei $\hbar\omega \approx 0$ überlagert zu sein, die ebenfalls mit größerem ϑ verbreitert wird. Die Halbwertsbreiten beider Komponenten unterscheiden sich dabei um eine Zehnerpotenz ($\vartheta = 119^{\circ}$: $\Delta E_1 \approx 0{,}35$ meV, $\Delta E_2 \approx 5$ meV).

Ähnliche Spektren hat man schon bei der Untersuchung molekularer Systeme gefunden. Flüssiges Methan ist ein Beispiel dafür [38]. Dort konnte der breite Streuanteil durch die schnelle Umorientierung von Molekülen, also eine Diffusion innerhalb eines kleinen Raumbereiches, erklärt werden.

Der bei $\hbar\omega \approx 0$ überlagerte Anteil war in diesen Systemen jedoch rein elastisch (also mit der Auflösungsfunktion identisch), während in den vorliegenden Spektren für α-AgJ kein elastischer Beitrag enthalten ist, da durch geeignete Wahl der Neutronenwellenlänge und der Streuwinkel nur die Streuung außerhalb der BRAGG-Reflexe

untersucht wurde. Nach (55) sollte dabei für kleine Energieüberträge nur die quasielastische Streuung von Silberionen einen nennenswerten Beitrag liefern.

Betrachtet man nun die überlagerte, vergleichsweise scharfe quasielastische Linie getrennt vom Untergrund, so ist sie qualitativ vergleichbar mit der quasielastischen Streuung von diffundierenden Wasserstoffatomen in Metallen [39] und könnte daher einer sprungdiffusionsartigen Bewegung der Silberionen entsprechen.

Dieser qualitative Vergleich der beiden Komponenten der gemessenen quasielastischen Spektren mit Streufunktionen von Systemen, deren Diffusionsmechanismen weitgehend als geklärt anzusehen sind, legt folgende

Modellvorstellung für die Diffusion von Silberionen in α-AgJ

nahe:
Die Bewegung der Silberionen läßt sich beschreiben als Überlagerung zweier Diffusionstypen mit verschiedenen räumlichen und zeitlichen Parametern:

I. Die Silberionen führen sprungdiffusionsartige Translationsbewegungen zwischen zwei Aufenthaltsgebieten aus. Der zugehörige Diffusionskoeffizient sollte dabei mit dem Tracer-Diffusionskoeffizienten übereinstimmen.

II. Die Silberionen führen kleinräumige statistische Bewegungen, z.B. innerhalb von oktaedrischen Aufenthaltsgebieten im kubisch-raumzentrierten Gitter der Jodionen aus.

Während die lokale Bewegung (II) für den breiten Anteil des quasielastischen Spektrums verantwortlich sein sollte, könnte die Translationsdiffusion (I) die schmale Komponente erklären.

Um zu zeigen, daß die experimentellen Ergebnisse tatsächlich mit dieser Modellvorstellung im Einklang stehen, muß eine mathematische Beschreibung für beide Diffusionstypen gefunden werden, die es gestattet, die zugehörige quasielastische Streufunktion zu berechnen und an das Experiment anzupassen. Dazu sind weitere vereinfachende Annahmen notwendig:

III. Die Silberionen führen beide Arten der Bewegung gleichzeitig aus. Lokale Bewegung und Translationsdiffusion sollen voneinander unabhängig sein.

Ist z.B. $G_s^L(\underline{r},t)$ der Teil der Selbstkorrelationsfunktion, der die lokale Bewegung beschreibt, und $G_s^T(\underline{r},t)$ der entsprechende Ausdruck für die Translationsbewegung, so beinhaltet die letzte Annahme, daß man die gesamte Selbstkorrelationsfunktion für die Diffusion als Faltung darstellen kann:

$$G_s(\underline{r},t) = \int G_s^T(\underline{r}',t)\, G_s^L(\underline{r}-\underline{r}',t)\, d\underline{r}' \quad . \tag{59}$$

Für die quasielastische inkohärente Streufunktion $S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)$ als FOURIER-Transformierte von $G_s(\underline{r},t)$ gilt dann entsprechend:

$$S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) = \int S^T_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)\, S^L_{ink}(\underline{\varkappa},\omega-\omega')\, d\omega' \qquad (60)$$

wobei S^T_{ink} und S^L_{ink} die FOURIER-Transformierten von G^T_s und G^L_s sind.

IV. Der kohärente Beitrag zur quasielastischen Streuung läßt sich mit Hilfe des von SKÖLD [40] vorgeschlagenen phänomenologischen Modells berechnen.

Dieses stellt eine wesentliche Voraussetzung bei der Interpretation der Spektren von α-AgJ dar, da der kohärente Streuquerschnitt für Silber mit $\sigma^{Ag}_{koh} = 4{,}6$ barn deutlich größer ist als der inkohärente, $\sigma^{Ag}_{ink} = 0{,}6$ barn, wie sich erst kürzlich herausgestellt hat [41] +).
Im Gegensatz hierzu streut z.B. Wasserstoff praktisch rein inkohärent. Daher ist auch die Wasserstoff-Diffusion in Metallen oder Flüssigkeiten wesentlich einfacher zu behandeln als die Silberdiffusion in α-AgJ.

Diese vier Annahmen stellen sicher eine grobe Vereinfachung dar, doch ist erst durch sie eine in sich geschlossene mathematische Behandlung der quasielastischen

---

+) Dagegen waren die bis Ende 1974 bekannten Daten:
$\sigma^{Ag}_{koh} = 4{,}6$ barn $\qquad \sigma^{Ag}_{ink} = 1{,}9$ barn.

Streuung von α-AgJ möglich.

zu I: Beschreibung der Translationsdiffusion

Sucht man nach einem geeigneten theoretischen Modell zur Beschreibung der Translationsbewegung, so findet man in der Literatur zwar einige Theorien zur Diffusion in Flüssigkeiten [42][43], es sind aber im wesentlichen nur zwei Arbeiten bekannt, die sich mit der Sprungdiffusion in Festkörpern beschäftigen.

a)

Das Modell von CHUDLEY und ELLIOT (CE-Modell) [44], sowie Erweiterungen von ROWE et al. bzw. GISSLER et al. [45] sind vielfach zur Beschreibung der Wasserstoff-Diffusion in Metallen verwendet worden [38]. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Sprünge praktisch momentan erfolgen; d.h. die Sprungdauer τ_1 wird als klein gegenüber der Ruhedauer τ_0 zwischen zwei Sprüngen angesehen. Da die Mikrowellenergebnisse zeigen, daß im α-AgJ mit einer recht großen, keinesfalls vernachlässigbaren Sprungdauer für die Silberionen zu rechnen ist, ist das CE-Modell kaum anwendbar.

b)

Das Modell von GISSLER und STUMP (GS-Modell) [46] läßt von Null verschiedene Werte für τ_1 zu und enthält das CE-Modell als Spezialfall. Allerdings werden recht drastische Voraussetzungen eingeführt:

1. Wenn man annimmt, daß sich ein Teilchen zur Zeit 0 auf einem Gitterplatz in Ruhe befindet, dann soll die Wahrscheinlichkeit, es nach einer Zeit t immer noch dort anzutreffen, gegeben sein durch:

$$e^{-t/\tau_0}$$

Dadurch wird die sog. "Ruhedauer" mathematisch definiert.

2. Die Dauer τ_1 und die Länge l der Sprünge sollen konstant sein, ebenso wie die Geschwindigkeit während eines Sprunges

$$v = \frac{l}{\tau_1} = \text{const}$$

3. Korrelationen zwischen zwei Sprüngen bleiben unberücksichtigt, und es sollen von jedem Gitterplatz aus dieselben Sprungrichtungen möglich sein.

Obwohl besonders die letzten beiden Voraussetzungen in Wirklichkeit kaum erfüllt sein werden, ist die mathematische Behandlung des GS-Modells schon so kompliziert, daß eine weitere Verallgemeinerung einen unverhältnismäßig großen Rechenaufwand erfordern würde.

An dieser Stelle soll nur das Ergebnis der GS-Theorie angegeben werden. Einzelheiten findet man im Anhang B. Als Streufunktion ergibt sich:

$$S_{ink}^{T}(\underline{\varkappa},\omega) = \frac{\tau_o^2}{\pi(\tau_o+\tau_1)} \frac{f}{f^2+g^2} + \frac{2\tau_o\tau_1}{\pi(\tau_o+\tau_1)} \frac{fA-gB}{f^2+g^2} + \tag{61}$$

$$+ \frac{\tau_1^2}{\pi(\tau_o+\tau_1)} \left[\frac{f(A^2-B^2) - 2gAB}{f^2+g^2} + D \right]$$

mit

$$f = 1 - \frac{1}{\mu} \cos(\omega\tau_1) \sum_{i=1}^{\mu} \cos(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l)$$

$$g = \omega\tau_o + \frac{1}{\mu} \sin(\omega\tau_1) \sum_{i=1}^{\mu} \cos(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l)$$

$$A = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{\mu} \frac{\sin(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1)}{\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1} \tag{62}$$

$$B = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{\mu} \frac{1 - \cos(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1)}{\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1}$$

$$D = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{\mu} \frac{1 - \cos(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1)}{(\underline{\varkappa}\underline{a}_i l + \omega\tau_1)^2} ,$$

wobei $\underline{a}_i$ ($i = 1, \ldots, \mu$) alle möglichen Sprungrichtungen sind. Wird die Streuung an einer polykristallinen Substanz betrachtet, dann muß über sämtliche Richtungen von $\underline{\varkappa}$ gemittelt werden:

$$S_{ink}^{T}(\varkappa,\omega) = (4\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} S_{ink}^{T}(\underline{\varkappa},\omega) \sin\psi \; d\psi \, d\varphi \tag{63}$$

(ψ, φ = Richtungswinkel von $\underline{\varkappa}$, $\varkappa = |\underline{\varkappa}|$).

Nimmt man eine isotrope Verteilung der Sprungvektoren an, so ergeben sich für f, g, A, B und D folgende Ausdrücke:

$$f = 1 - \frac{\sin(\varkappa l)\cos(\omega\tau_1)}{\varkappa l}$$

$$g = \omega\tau_0 + \frac{\sin(\varkappa l)\sin(\omega\tau_1)}{\varkappa l}$$

$$A = \frac{1}{2\varkappa l}\int_{-\varkappa l+\omega\tau_1}^{\varkappa l+\omega\tau_1}\frac{\sin x}{x}\,dx \qquad (64)$$

$$B = \frac{1}{2\varkappa l}\int_{-\varkappa l+\omega\tau_1}^{\varkappa l+\omega\tau_1}\frac{1-\cos x}{x}\,dx$$

$$D = \frac{1}{2\varkappa l}\int_{-\varkappa l+\omega\tau_1}^{\varkappa l+\omega\tau_1}\frac{1-\cos x}{x^2}\,dx$$

Die die Translationsdiffusion beschreibenden Parameter Sprungweite l, Sprungdauer τ_1 und Ruhedauer τ_0 sind nicht unabhängig voneinander, sondern sollten über den Tracer-Diffusionskoeffizienten D* nach folgender Gleichung miteinander verknüpft sein:

$$D^* = \frac{l^2}{6(\tau_0+\tau_1)} \qquad (65)$$

zu II: Beschreibung der lokalen Bewegung

Nimmt man an, daß die lokale Bewegung der Silberionen in α-AgJ (auf der hier betrachteten Zeitskala) als kontinuierliche Diffusion innerhalb der Hohlräume des von den Jodionen erzeugten kubisch raumzentrierten Kristallgitters beschrieben werden kann, so stellt die Korrela-

tionsfunktion $G_s^L(\underline{r},t)$ eine Lösung der Diffusionsgleichung für diese Gebiete dar.

Die allgemeine Form der Hohlräume könnte z.B. durch ein Ellipsoid angenähert werden, das um einen Oktaederplatz zentriert ist und die von STROCK [7] vorgeschlagenen Nachbarplätze für die Ag^+-Ionen enthält (Vgl. Abb.2-2). Wenn man die räumliche Ausdehnung der Jodionen in den Würfelmitten berücksichtigt, dann könnte auch ein Torus, der die Tetraederplätze enthält, eine gute Näherung für ein Aufenthaltsgebiet darstellen (Abb.4-10). Allerdings ist die Lösung der Diffusionsgleichung unter den entsprechenden Randbedingungen zu kompliziert, so daß weitere Vereinfachungen notwendig sind.

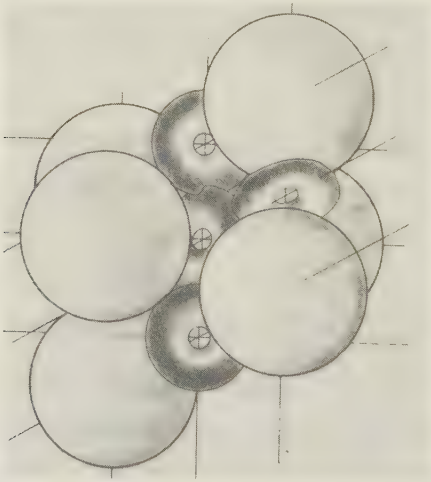


Abb. 4-10: MÖGLICHE FORM DER AUFENTHALTSGEBIETE FÜR SILBERIONEN IN α-AgJ

Läßt man den Torus z.B. zu einem Kreisring zusammenschrumpfen, so kann man zwar einen relativ einfachen Ausdruck für $G_s^L(\underline{r},t)$ angeben, doch dann läßt sich die lokale Bewegung nicht mehr einfach mit der Translationsbewegung koppeln, da die Kreise um zwei benachbarte Oktaederplätze nicht innerhalb derselben Ebene liegen (Vgl. Abb.4-10).

Selbst die Behandlung der Diffusion innerhalb einer Kugel bereitet dann Schwierigkeiten, wenn die FOURIER-Transformierte der Korrelationsfunktion, $S_{ink}^L(\underline{\varkappa},\omega)$, berechnet werden muß.

Das einzige Modell, für das nicht nur $G_s^L(\underline{r},t)$ sondern auch die Streufunktion $S_{ink}^L(\underline{\varkappa},\omega)$ mit vertretbarem Aufwand berechnet werden kann, ist die Diffusion auf einer Kugeloberfläche um einen Oktaederplatz, die auch als Rotationsdiffusion bezeichnet werden kann. Allerdings sollte sich das Ergebnis dieser Modellrechnung nicht sehr viel vom Resultat für die Diffusion in einer vollen Kugel unterscheiden, da sich Silberionen, die sich im Inneren einer Kugel bewegen können, mit größerer Wahrscheinlichkeit in der Nähe der Kugeloberfläche aufhalten als in der Nähe des Kugelmittelpunktes.

Die Lösung der Differentialgleichung für die Rotationsdiffusion ergibt folgenden Ausdruck für die inkohärente Streufunktion [38]:

$$S^{L}_{ink}(\varkappa,\omega) = j_o^2(\varkappa R)\,\delta(\omega) + \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\,j_n^2(\varkappa R)\,\frac{n(n+1)\,D_r}{(n(n+1)D_r)^2 + \omega^2} \qquad (66)$$

(j_n = sphärische BESSEL-Funktion n-ter Ordnung).
Dabei ist R der Rotationsradius und D_r der Diffusionskoeffizient für die Diffusion auf der Kugeloberfläche.

zu IV: Beschreibung der kohärenten Streuung

Mit Hilfe der eben vorgestellten Diffusionsmodelle läßt sich eine inkohärente Streufunktion für beliebige Werte von $\varkappa$ und ω berechnen. Dagegen gibt es bislang keine mikroskopische Theorie für die kohärente Streuung, sondern nur einige phänomenologische Modelle:

a)

VINEYARDs Näherung [42] kann als überholt angesehen werden, da sie die allgemeinen, von DE GENNES [47] aufgestellten Momentrelationen nicht einmal in zweiter Ordnung erfüllt.

b)

Diese Schwierigkeiten wurden von SINGWI [48] behoben. Er erhielt unter einigen Vereinfachungen einen recht komplizierten Ausdruck für $S_{koh}(\varkappa,\omega)$ und konnte z.B. die Streuung an flüssigem Argon annähernd erklären.

c)

Das von SKÖLD [40] vorgeschlagene, wesentlich einfachere Modell stellt ebenfalls eine Lösung der ersten und zweiten Momentrelation dar und ergibt für flüssiges Argon eine mindestens ebenso gute Übereinstimmung mit dem Experiment

wie die Theorie von SINGWI.

Nach SKÖLD hängt die kohärente Streufunktion mit der inkohärenten über folgende Beziehung zusammen (Einzelheiten siehe Anhang C):

$$S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) = S(\underline{\varkappa})\, S_{ink}\left(\underline{\varkappa}(S(\underline{\varkappa}))^{-1/2},\omega\right) . \tag{67}$$

Dabei ist $S(\underline{\varkappa})$ das Frequenz- oder Energieintegral von $S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)$

$$S(\underline{\varkappa}) = \int S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, d\omega \tag{68}$$

und kann z.B. aus Neutronenstreuexperimenten ohne Energieauflösung gewonnen werden, wenn man Gl.(32)

$$\int S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) = 1$$

berücksichtigt.

Betrachtet man nur die Streuung an Silberionen, so ist für $S(\underline{\varkappa})$ auch nur der entsprechende Anteil einzusetzen. Da die vorliegenden Messungen nicht bei konstantem $\underline{\varkappa}$ sondern bei konstantem Streuwinkel ϑ ausgeführt wurden, ist das Integral der Spektren nicht mit $S(\underline{\varkappa})$ in Beziehung zu setzen. Zur Berechnung der kohärenten Streufunktion wurden stattdessen $S(\varkappa)$-Werte von KALUS [49] verwendet, die in Abb.4-11 dargestellt sind. Da die Streuung an

einer polykristallinen Probe betrachtet wird, ist eine etwaige Richtungsabhängigkeit von $S(\underline{\varkappa})$ ohne Bedeutung für die Rechnung.

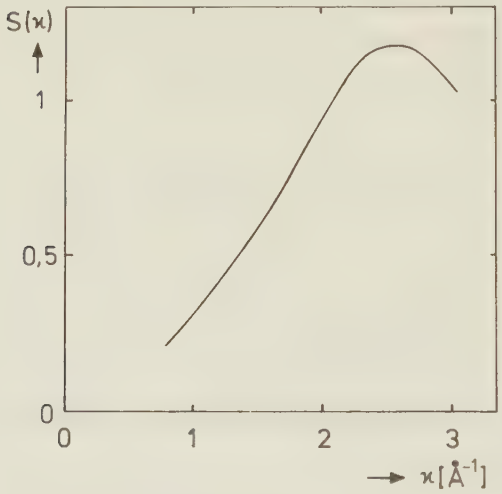


Abb.4-11: S(ϰ) FÜR α-AgJ BEI 250 °C NACH KALUS [49]

Berechnung der Gesamt-Streufunktion

Setzt man nach den Gleichungen (55), (60) und (67) sämtliche Anteile für die Gesamt-Streufunktion zusammen, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S(\underline{\varkappa},\omega) = \sigma_{ink}^{Ag} \int S_{ink}^{T}(\underline{\varkappa},\omega')\, S_{ink}^{L}(\underline{\varkappa},\omega-\omega')\, d\omega' + \\ + \sigma_{koh}^{Ag} S(\underline{\varkappa}) \int S_{ink}^{T}(\underline{\varkappa}(S(\underline{\varkappa}))^{-1/2},\omega')\, S_{ink}^{L}(\underline{\varkappa}(S(\underline{\varkappa}))^{-1/2},\omega-\omega')\, d\omega' \qquad (69)$$

(ein DEBYE-WALLER-Faktor für inelastische Streuung mit $\hbar\omega > 10$ meV braucht nicht berücksichtigt zu werden, da bei diesen Energieüberträgen keine nennenswerte Streuintensität beobachtet wurde).

Um das Ergebnis dieser Modell-Rechnung direkt mit den experimentellen Spektren vergleichen zu können, muß man noch folgende Eigenschaften des Spektrometers berücksichtigen:

1. Messung bei konstantem Streuwinkel

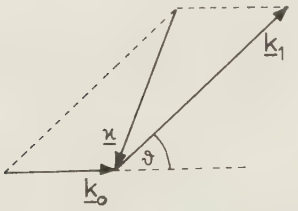
Die entsprechende Streufunktion läßt sich darstellen als:

$$\tilde{S}(\vartheta,\omega) = S(\underline{\varkappa}(\vartheta,\omega),\omega) \tag{70}$$

mit

$$\underline{\varkappa}(\vartheta,\omega) = (2\underline{k}_o^2 + \frac{2m}{\hbar}\omega - 2|\underline{k}_o|(\underline{k}_o^2 + \frac{2m}{\hbar}\omega)^{1/2}\cos\vartheta)^{1/2}\,\hat{\underline{\varkappa}}\ , \tag{71}$$

wie man anhand von Abb.4-12 ableiten kann. $\hat{\underline{\varkappa}}$ ist dabei der Einheitsvektor in Richtung von $\underline{\varkappa}$.



$$\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} + \hbar\omega$$

Abb. 4-12

2. Endliches Auflösungsvermögen

Für die Modellrechnungen kann die Auflösungsfunktion $A(\omega)$ hinreichend gut durch eine einzige GAUSS-Funktion angenähert werden (Abb.4-13):

$$A(\omega) = 2^{-(\frac{2\hbar\omega}{\Delta E})^2} \qquad (72)$$

wobei ΔE die Energieauflösung ist.

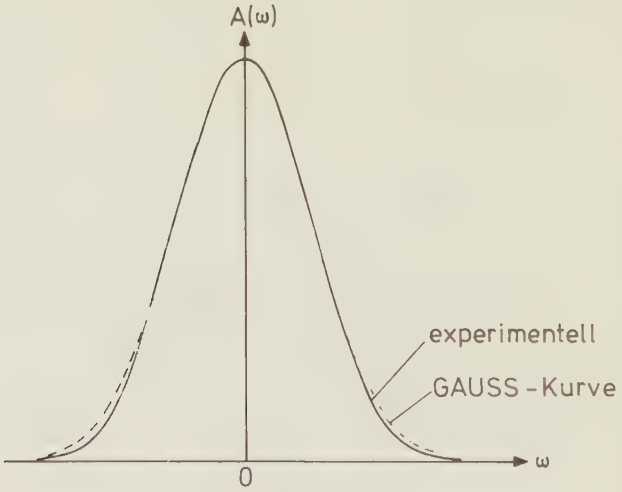


Abb. 4-13: DARSTELLUNG DER AUFLÖSUNGSFUNKTION DURCH EINE GAUSS-KURVE

Die bei einem Streuwinkel ϑ und einem Energieübertrag $\hbar\omega$ der gemessenen, korrigierten Intensität $I_{exp}^{korr}(\vartheta,\omega)$ ent-

sprechende theoretische Größe ist demnach:

$$I_{theor}(\vartheta,\omega) = F_{norm} \int \tilde{S}(\vartheta,\omega') A(\omega-\omega') \, d\omega' \qquad (73)$$

Als Normierungsfaktor F_{norm} kann man das Verhältnis der Integrale von experimentellem und theoretischem Spektrum wählen.

Vergleich der Modell-Rechnungen mit dem Experiment

Die Modell-Rechnungen nach den Gleichungen (61), (62) bzw. (64), (66), (69) bis (73) konnten an der UNIVAC-1108-Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen ausgeführt werden.

Bei der Berechnung der Streufunktion für die lokale Bewegung konnte die in Gl.(66) auftretende unendliche Reihe nach dem vierten Glied abgebrochen werden. Die Faltungsintegrale in Gl.(69) und (73) wurden jeweils durch Summen mit 1000 Summanden angenähert. Zur Anpassung der theoretischen Spektren $I_{theor}(\vartheta,\omega)$ an die experimentellen wurden die drei Parameter für die Beschreibung der Translationsdiffusion nach dem GISSLER-STUMP-Modell, Sprungweite l, Sprungdauer τ_1, Ruhedauer τ_0, sowie die beiden charakteristischen Parameter der Rotationsdiffusion, Rotationsradius R und Rotationsdiffusionskoeffizient D_r, in weiten Bereichen verändert.

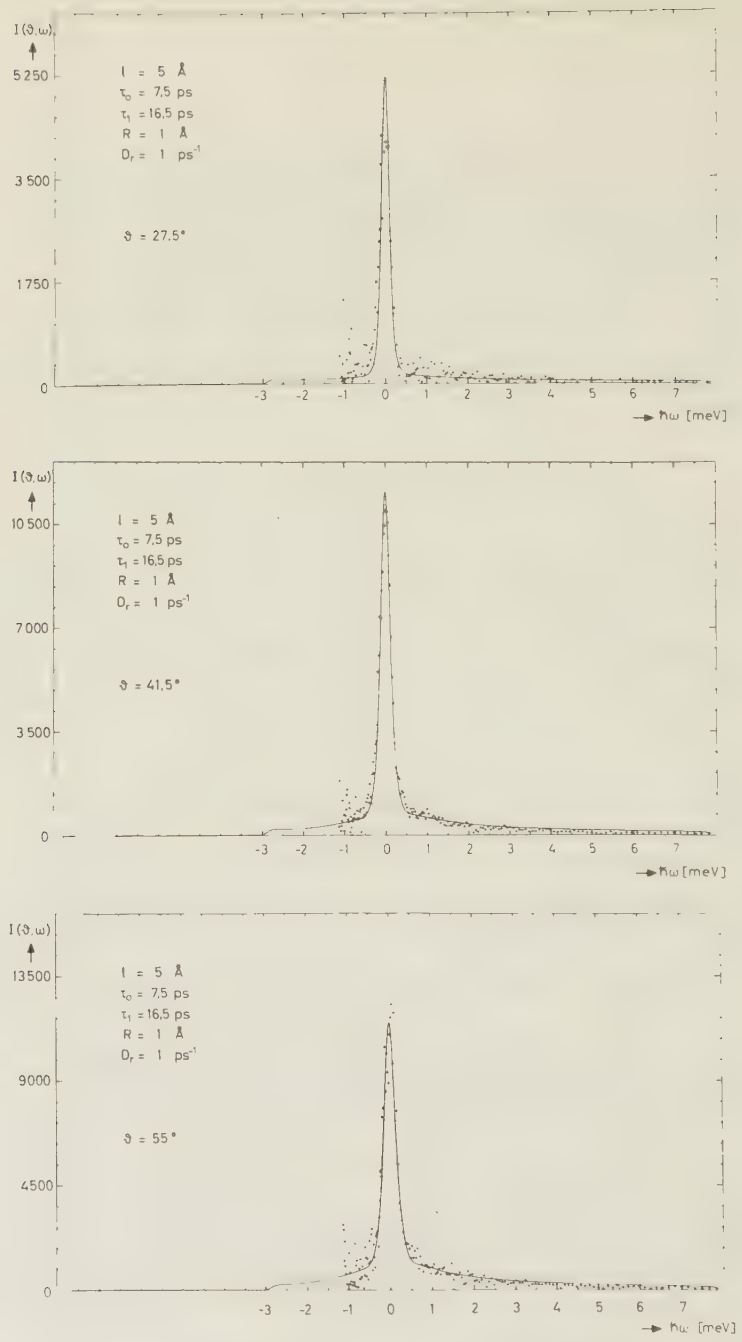
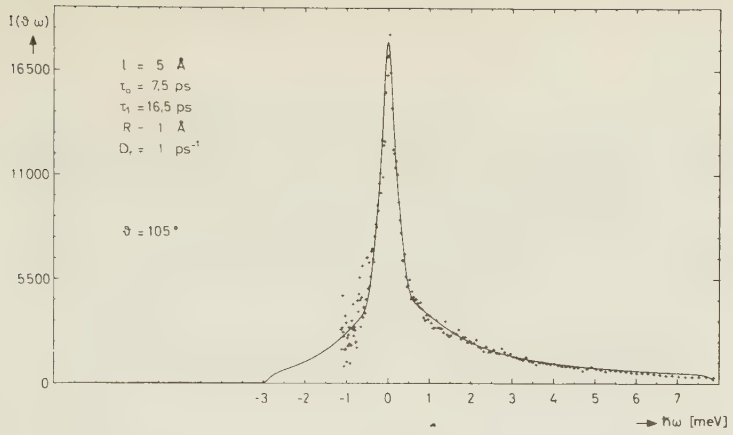
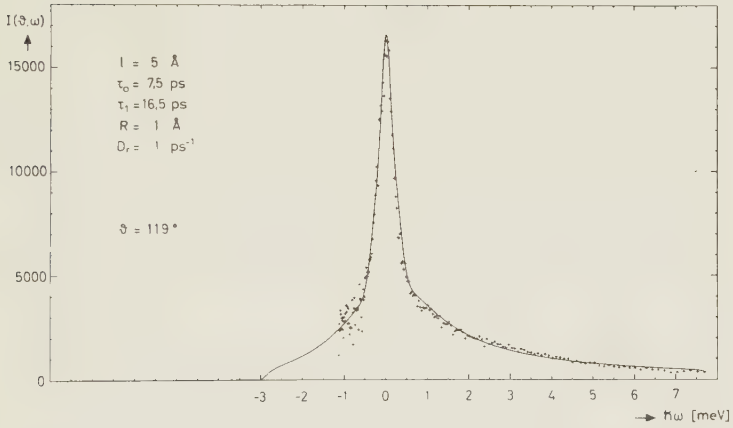
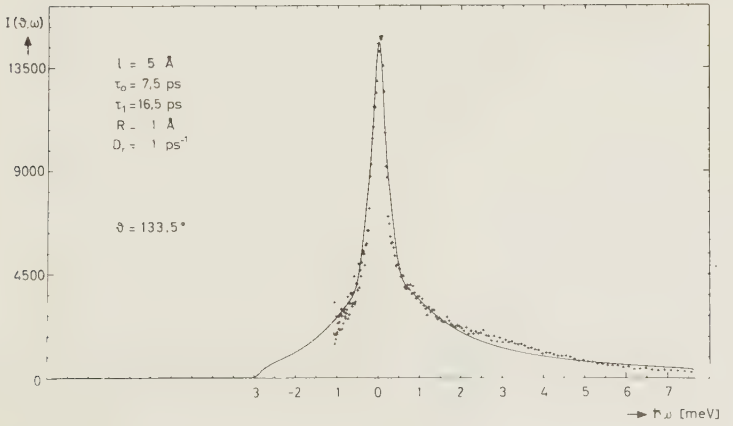


Abb. 4-14: VERGLEICH ZWISCHEN THEORETISCHEN (——) UND EXPERIMENTELLEN (+++) QUASIELASTISCHEN SPEKTREN


I(ϑ,ω)
16500
11000
5500
0
l = 5 Å
τ₀ = 7,5 ps
τ₁ = 16,5 ps
R = 1 Å
D_r = 1 ps⁻¹
ϑ = 105°
-3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
ħω [meV]


I(ϑ,ω)
15000
10000
5000
0
l = 5 Å
τ₀ = 7,5 ps
τ₁ = 16,5 ps
R = 1 Å
D_r = 1 ps⁻¹
ϑ = 119°
-3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
ħω [meV]


I(ϑ,ω)
13500
9000
4500
0
l = 5 Å
τ₀ = 7,5 ps
τ₁ = 16,5 ps
R = 1 Å
D_r = 1 ps⁻¹
ϑ = 133.5°
3 -2 1 0 1 2 3 4 5 6 7
ħω [meV]

Zunächst wurde die Näherung für eine isotrope Verteilung der Sprungrichtungen (Gl.(64)) gerechnet. Wie Abb.4-14 zeigt, ergibt sich für alle sechs Streuwinkel eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie (——) und Experiment (+) bei Wahl der Parameter:

$$l = 5 \text{ Å}, \quad \tau_1 = 16{,}5 \text{ ps}, \quad \tau_0 = 7{,}5 \text{ ps},$$
$$R = 1 \text{ Å}, \quad D_r = 1 \text{ ps}^{-1}.$$

Lediglich beim letzten Streuwinkel ($\vartheta = 133{,}5^{\circ}$) treten größere Abweichungen auf:

1. Es scheint bei $\hbar\omega \approx 3$ meV ein weiterer Streuanteil überlagert zu sein, der nicht durch Rotationsdiffusion zu erklären ist.
2. Die seitlichen Flanken des Maximums bei $\hbar\omega \approx 0$ erscheinen im theoretischen Spektrum breiter als im Experiment.

Diese Diskrepanzen könnten auf die Unzulänglichkeiten der benutzten Modelle hindeuten. Im Hinblick auf die grob vereinfachenden Annahmen, die gemacht werden mußten, um eine theoretische Behandlung der Streuung an α-AgJ überhaupt zu ermöglichen, erscheinen nicht die Abweichungen für $\vartheta = 133{,}5^{\circ}$, sondern vielmehr die sonst nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ gute Übereinstimmung bei den anderen Streuwinkeln überraschend.

Bevor man die physikalische Bedeutung der einzelnen Parameterwerte diskutieren kann, muß geprüft werden, inwieweit sie sich durch die Anpassung von Theorie und Experiment eindeutig bestimmen lassen.

Geht man einmal davon aus, daß die Sprungweite etwa eine Gitterkonstante (≈ 5 Å) beträgt, dann beeinflussen kleine Änderungen der Parameterwerte schon stark die Kurvenform der berechneten quasielastischen Streufunktion. Das ist in Abb.4-15 für den Streuwinkel $\vartheta = 119^{\circ}$ dargestellt. Dabei hat jede Parameteränderung ganz spezifische Auswirkungen:

a) Wird τ_0 vergrößert, so erhält man eine insgesamt schmalere und höhere quasielastische Linie bei $\hbar\omega \approx 0$.

b) Wird τ_1 verkleinert, so erhält diese Linie Ausbuchtungen an ihren Flanken.

c) Wird R verkleinert, so verringert sich der breite Anteil des quasielastischen Spektrums zugunsten der quasielastischen Linie bei $\hbar\omega \approx 0$.

d) Wird D_r verkleinert, so wird dieser breite Anteil bei großen Energieüberträgen kleiner, bei kleinen Werten von $\hbar\omega$ dagegen größer.

Daraus kann man schließen, daß für festes l innerhalb gewisser Toleranzen (z.B. 2 ps für τ_0 und τ_1, 0,1 Å für R, 0,1 ps^{-1} für D_r) nur ein einziger Satz von Parameterwerten eine Übereinstimmung mit dem Experiment liefern kann.

Dagegen kann man für verschiedene Werte der Sprungweite noch ebenso gute Anpassungen finden (z.B. l = 2,5 Å, τ_0 = 5,5 ps, τ_1 = 0, R = 0,9 Å, $D_r = 1\ ps^{-1}$ oder l = 6 Å, τ_0 = 8 ps, τ_1 = 25 ps, R = 1 Å, $D_r = 1\ ps^{-1}$). In jedem Fall bleiben aber die Parameter für die Rotations-

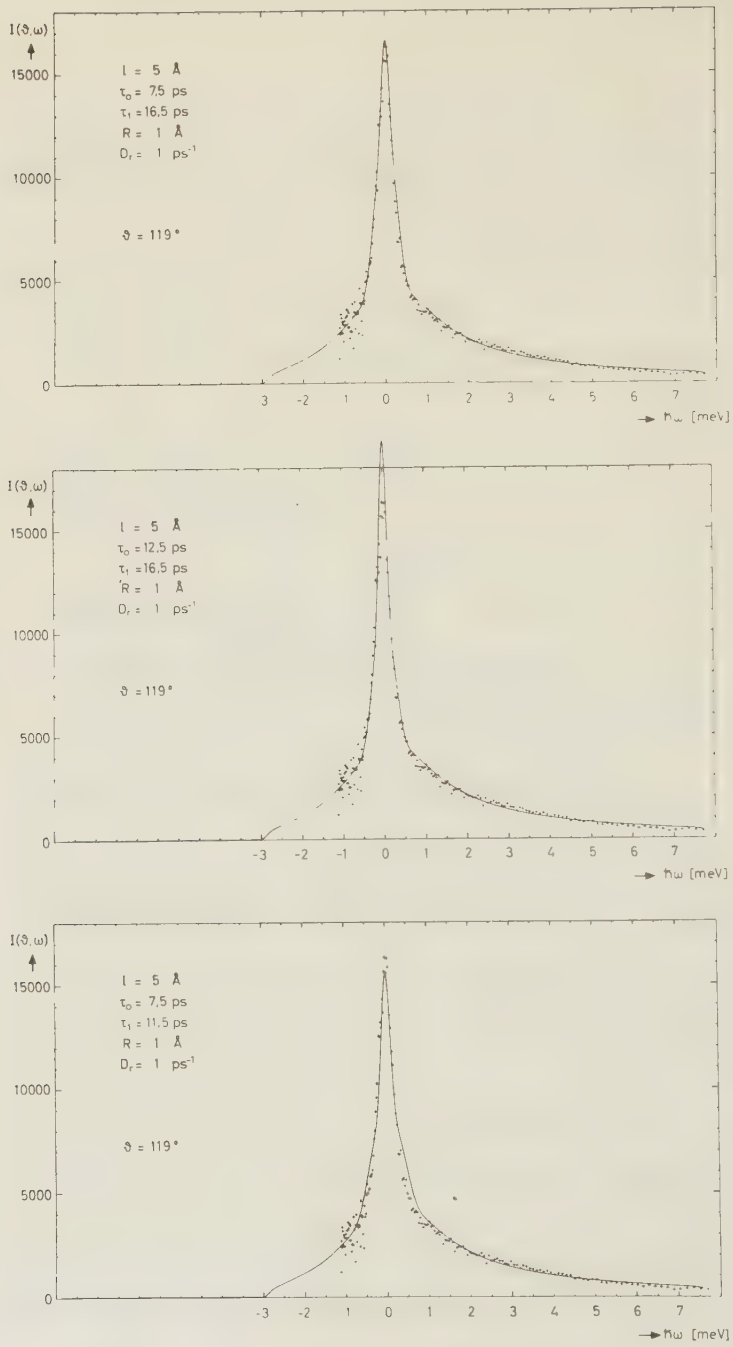
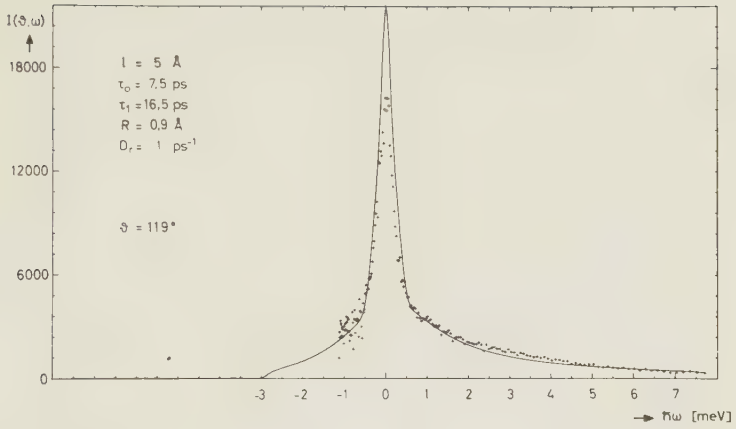
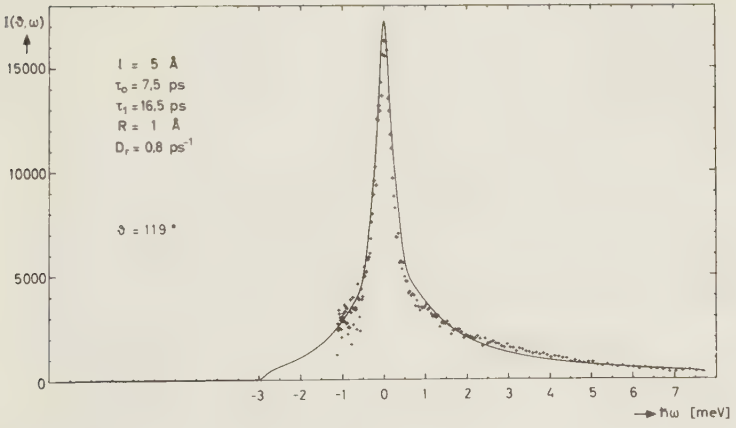


Abb. 4-15: ERGEBNISSE VON MODELLRECHNUNGEN MIT VERSCHIEDENEN PARAMETERWERTEN


I(ϑ,ω)
18000
12000
6000
0
l = 5 Å
τ0 = 7,5 ps
τ1 = 16,5 ps
R = 0,9 Å
Dr = 1 ps-1
ϑ = 119°
-3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
ħω [meV]


I(ϑ,ω)
15000
10000
5000
0
l = 5 Å
τ0 = 7,5 ps
τ1 = 16,5 ps
R = 1 Å
Dr = 0,8 ps-1
ϑ = 119°
-3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
ħω [meV]

diffusion praktisch unverändert und auch die Ruhedauer bleibt in der Nähe von 5 bis 10 ps. Interessant ist, daß z.B. der Spezialfall der Sprungdiffusion mit verschwindender Sprungdauer ($\tau_1 = 0$, CHUDLEY-ELLIOT-Modell) auch mit den gemessenen Spektren vereinbar ist.

Die Ergebnisse der Mikrowellenuntersuchungen (Teil 3) zeigen jedoch, daß die Sprungdauer im Bereich von 10 ps bis 20 ps liegen sollte. Da man aus geometrischen Gründen vielleicht annehmen kann, daß die Sprungweite ein ganzzahliges Vielfaches einer halben Gitterkonstante ist (Abstand zweier Oktaederplätze $\approx 2{,}5$ Å $= a/2$), erscheint es plausibel, die quasielastischen Spektren (bei 250 °C) mit dem Parametersatz

$$l = 5 \text{ Å}, \quad \tau_1 = 16{,}5 \text{ ps}, \quad \tau_o = 7{,}5 \text{ ps},$$
$$R = 1 \text{ Å}, \quad D_r = 1 \text{ ps}^{-1}$$

zu erklären.

Physikalische Bedeutung der Parameterwerte

Natürlich darf man die Zahlenwerte der Parameter nicht überbewerten. Zuviele Näherungen und Vereinfachungen mußten eingeführt werden, um ein praktisch anwendbares mathematisches Modell für die quasielastische Streuung an α-AgJ zu erhalten. Korrelationseffekte, die in α-AgJ sicher eine große Rolle spielen [12][19] mußten ebenso unberücksichtigt bleiben, wie etwa eine Verteilung von Sprungweiten und -zeiten. Die Werte für l, τ_1 und τ_o können

daher höchstens als Mittelwerte verstanden werden, die jedoch die wahren Verhältnisse im Kristallgitter größenordnungsmäßig richtig wiedergeben.

Nimmt man einmal an, daß ein Silberion stets eine Gitterkonstante weit springt, so stehen dafür nur die <100>-Richtungen zur Verfügung. Wie man sich anhand des Kristallgitters leicht klar machen kann, würde dieses Silberion stets in derselben Ebene bleiben (Vgl. Abb.2-2) - es läge eine Art zweidimensionaler Diffusion vor. In diesem Fall wäre aber das Translations-Diffusions-Modell mit isotroper Sprungrichtungsverteilung nicht mehr anwendbar. Daher wurden zusätzliche Rechnungen ausgeführt, bei denen nur die Sprungrichtungen [100], [-100], [010], [0-10] zugelassen wurden. Daß die vorliegenden Messungen an einer polykristallinen Substanz gewonnen wurden, konnte durch Mittelung der Orientierung des Impulsübertrages über alle 20 Richtungen eines Ikosaeders (reguläres Polyeder mit der größten Flächenzahl) berücksichtigt werden.

Das Ergebnis dieser Rechnungen war identisch mit den Voraussagen des isotropen Modells. Nur Untersuchungen an Einkristallen könnten darüber Aufschluß geben, ob ein Silberion tatsächlich immer, oder zumindest während einiger Platzwechselvorgänge innerhalb einer Ebene bleibt.

In jedem Fall läßt die Tatsache, daß die mittlere Sprungweite in der Größenordnung einer Gitterkonstante liegt,

den Schluß zu, daß die Silberionen in α-AgJ hauptsächlich in <100> -Richtungen springen, wie schon von FUNKE [4] vermutet worden war. Dieses Ergebnis unterstützt die These, daß der Ionentransport entlang kristallographischer Kanäle charakteristisch für strukturell fehlgeordnete Ionenkristalle mit extrem hoher Ionenleitfähigkeit ist [50].

Daß zur Interpretation der vorliegenden Messungen Oktaederlücken als Aufenthaltsgebiete für Silberionen zwischen zwei Sprüngen angenommen wurden, steht nicht im Widerspruch zu neueren Strukturuntersuchungen von WRIGHT und FENDER bzw. BÜHRER und HÄLG [9], wonach die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Silberionen in einem in <100> -Richtung gestreckten Ellipsoid um die Tetraederplätze ihr Maximum erreicht; denn genau in diesen Gebieten überlappen sich die Oktaederlücken und die Sprungkanäle.

Aus den ermittelten Werten für l, τ_1 und τ_0 kann man nach Gl.(65) den Tracer-Diffusionskoeffizienten für Ag^+-Ionen in α-AgJ bei 250 °C berechnen. Man erhält einen Wert von $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$, der überraschend gut mit dem von KVIST et al. [12] direkt gemessenen Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$ übereinstimmt.

Die kinetische Energie eines Silberions, das sich mit der Geschwindigkeit $v = l/\tau_1$ von einem Aufenthaltsgebiet zum nächsten bewegt, ist mit $E_{kin} = Mv^2/2 \approx 10^{-3}$ eV (M = Masse des Silberions) um mehr als eine Größenordnung

kleiner als die thermische Energie bei 500 K ($k_B \cdot 500\ K \approx 4{,}3\ 10^{-2}$ eV). Daher erscheint die Modellvorstellung durchaus plausibel, daß das Silberion auch während eines Sprunges noch eine zusätzliche ungerichtete Bewegung ausführt.

Daß diese Bewegung in der Modellrechnung speziell als Rotationsdiffusion beschrieben wird, sollte nicht zu wörtlich genommen, sondern lediglich als mathematisches Hilfsmittel angesehen werden. Insbesondere kommt den Werten für R und D_r nur insofern eine physikalische Bedeutung zu, als sie einen Hinweis darauf geben, daß es sich um eine im Vergleich zur Translationsdiffusion schnelle, kleinräumige Bewegung handeln muß. Der Wert von 1 Å für R ist wahrscheinlich zu groß, da die Silberionen innerhalb des kubisch raumzentrierten Jodgitters nicht so viel Bewegungsfreiheit haben.

Man kann annehmen, daß diese lokale Diffusion der Ag^+-Ionen ebenso der Grund ist für die extrem niedrigen DEBYE-WALLER-Faktoren [8][9][10], die formal Schwingungsamplituden von mehr als 0,3 Å bei 250 °C entsprechen, wie auch für die starke Absorption von α-AgJ, die im fernen Infrarot bei Frequenzen von 10^{11} Hz bis 10^{12} Hz (oder Energien von 0,4 meV bis 4 meV) beobachtet wurde [4][5].

Da der Diffusionskoeffizient für Silberionen innerhalb der α-Phase von Silberjodid noch um einen Faktor 2 ansteigt, wäre es interessant, das Verhalten der Parameter l, τ_1 und τ_0 mit steigender Temperatur zu beobachten, insbesondere da die Mikrowellenmessungen von W.JOST, FUNKE und A.JOST [4][5] daraufhindeuten, daß die Sprungdauer praktisch temperaturunabhängig ist.

5 Anhang

5 A Korrektur der experimentellen Spektren

Es sei $I^{P}_{exp}(\vartheta,t)$ die Zählrate bei der Messung mit Probe, $I^{L}_{exp}(\vartheta,t)$ die entsprechende Größe für die Leermessung. M_P und M_L seien die Monitorzählraten für beide Messungen, die proportional zum jeweiligen Gesamtneutronenfluß sind. Dann ist

$$\tilde{I}(\vartheta,t) = I^{P}_{exp}(\vartheta,t) - \frac{M_P}{M_L} I^{L}_{exp}(\vartheta,t) \tag{74}$$

die Intensität, die allein auf die Streuung an der Probe zurückzuführen ist, wenn man davon ausgeht, daß die Transmissionswerte für die Probe und das Cadmium-Blech bei der Leermessung gleich sind.

$I^{korr}_{exp}(\vartheta,t)$ sei die Intensität für den (fiktiven) Fall, daß der Neutronenstrahl nicht merklich beim Durchlaufen der Probe und des Probenbehälters geschwächt wird. Diese Größe ist nach Gl.(21) dem doppelt differentiellen Streuquerschnitt proportional. Sie läßt sich folgendermaßen aus $\tilde{I}(\vartheta,t)$ berechnen:

In Abb.5-1 ist schematisch ein Neutronenstrahl dargestellt, der unter einem Winkel β auf die Probe trifft und nach Durchlaufen einer Strecke l_1 ($0 \leq l_1 \leq d/\sin\beta$, d = Proben-

dicke) innerhalb der Probe gestreut wird und dabei seine Wellenlänge ändert ($\lambda_o \longrightarrow \lambda_1$).

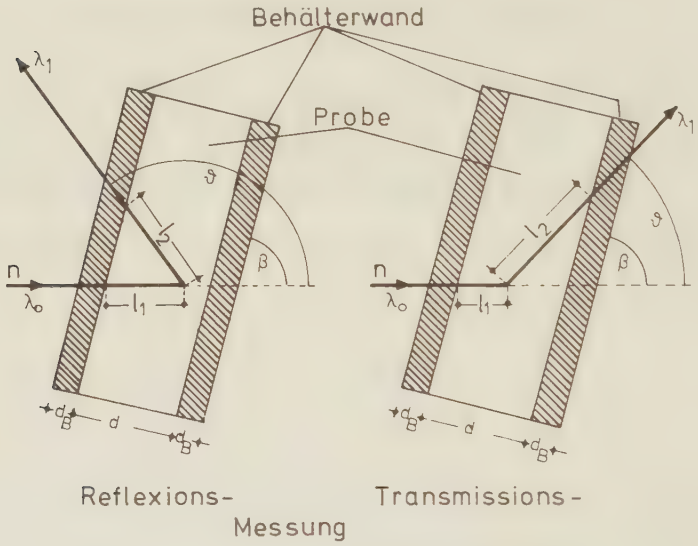


Abb.5-1: ZUR KORREKTUR DER EXPERIMENTELLEN SPEKTREN

Die Schwächung dieses Neutronenstrahls kann durch folgende Transmissionswerte beschrieben werden:

1.

$$T_B(\varphi,\lambda) = e^{-\sigma_B(\lambda) N_B d_B / \sin\varphi} \qquad (75)$$

sei der Bruchteil aller Neutronen der Wellenlänge λ, der eine Probenbehälterwand der Dicke d_B unter einem

Winkel φ passiert. $\sigma_B(\lambda) = \sigma_B^{streu} + \sigma_B^{abs}(\lambda)$ ist die Summe von Streu- und Absorptionsquerschnitt für die Probenhalterung. Während σ_B^{streu} unabhängig von der Wellenlänge der Neutronen ist, steigt σ_B^{abs} in erster Näherung linear mit λ an. N_B ist die Dichte der Streuzentren.

2.

$$T_P(x,\lambda) = e^{-\sigma_P(\lambda) N_P x} \tag{76}$$

sei die Transmission für Neutronen der Wellenlänge λ, die eine Strecke x innerhalb der Probe zurücklegen. $\sigma_P(\lambda)$ und N_P haben die entsprechende Bedeutung wie $\sigma_B(\lambda)$ und N_B, beziehen sich aber auf die Probe.

Dann besteht folgender Zusammenhang zwischen $\tilde{I}$ und I_{exp}^{korr}, wenn man die Bezeichnungen von Abb.5-1 verwendet:

$$\tilde{I} = I_{exp}^{korr}\, T_B(\beta,\lambda_o)\, T_B(|\beta-\vartheta|,\lambda_1)\, \frac{\sin\beta}{d} \int_0^{d/\sin\beta} T_P(l_1,\lambda_o)\, T_P(l_2,\lambda_1)\, dl\,. \tag{77}$$

Dabei ist

$$l = \begin{cases} \dfrac{d - l_1 \sin\beta}{\sin(\beta-\vartheta)} & \text{für } \vartheta < \beta \\[2ex] \dfrac{l_1 \sin\beta}{\sin(\vartheta-\beta)} & \text{für } \vartheta > \beta \end{cases} \tag{78}$$

Sind $T_P^{\perp} = T_P(d,\lambda_o)$ und $T_B^{\perp} = T_B(90^o,\lambda_o)$ die experimentell ermittelten Transmissionswerte für Probe und Behälterwand (bei senkrechtem Einfall der Neutronen), so kann man mit Hilfe der Beziehung

$$\sigma_{B,P}^{abs}(\lambda_1) = \frac{\lambda_1}{\lambda_o}\ \sigma_{B,P}^{abs}(\lambda_o) \tag{79}$$

sowie der Abkürzung

$$X_{B,P} = \frac{\sigma_{B,P}(\lambda_1)}{\sigma_{B,P}(\lambda_o)} = \frac{\sigma_{B,P}^{streu} + \sigma_{B,P}^{abs}(\lambda_o)\ \lambda_1/\lambda_o}{\sigma_{B,P}^{streu} + \sigma_{B,P}^{abs}(\lambda_o)} \tag{80}$$

für die in (77) auftretenden Transmissionen folgende Gleichungen herleiten

$$\begin{aligned} T_B(\beta,\lambda_o) &= T_B^{\perp\,1/\sin\beta} \quad , \quad T_B(|\beta-\vartheta|,\lambda_1) = T_B^{\perp\,X_B/\sin|\beta-\vartheta|} \\ T_P(l_1,\lambda_o) &= T_P^{\perp\,l_1/d} \quad , \quad T_P(l_2,\lambda_1) = T_P^{\perp\,X_P l_2/d} \end{aligned} \tag{81}$$

Damit ergibt sich nach (77) und (78):

$$I_{exp}^{korr} = \tilde{I}\ \frac{(1/\sin\beta - X_P/\sin(\beta-\vartheta))\ \ln T_P^{\perp}}{(T_P^{\perp\,1/\sin\beta} - T_P^{\perp\,X_P/\sin(\beta-\vartheta)})\ T_B^{\perp\,1/\sin\beta\ T_B^{\perp\,X_B/\sin(\beta-\vartheta)}}} \quad \text{für} \quad \vartheta<\beta$$

$$I_{exp}^{korr} = \tilde{I}\ \frac{-(1/\sin\beta + X_P/\sin(\vartheta-\beta))\ \ln T_P^{\perp}}{(1-T_P^{\perp\,1/\sin\beta\ T_P^{\perp\,X_P/\sin(\vartheta-\beta)}})\ T_B^{\perp\,1/\sin\beta\ T_B^{\perp\,X_B/\sin(\vartheta-\beta)}}} \quad \text{für} \quad \vartheta>\beta \tag{82}$$

Die experimentell ermittelten Transmissionswerte betrugen:

$$T_P^{\perp} = 0{,}585 \quad , \quad T_B^{\perp} = 0{,}756 \ .$$

Der Winkel β zwischen Probe und einfallendem Neutronenstrahl war 80^o. Für σ_B^{streu} und $\sigma_B^{abs}(\lambda_o)$ waren der Streu- bzw.

Absorptionsquerschnitt (für $\lambda_o = 5{,}343$ Å) von Silber einzusetzen:

$$\sigma_B^{streu} = \sigma_{Ag}^{streu} \approx 6 \text{ barn} \; ; \; \sigma_B^{abs}(\lambda_o) = \sigma_{Ag}^{abs}(\lambda_o) \approx 184 \text{ barn}$$

Die entsprechenden Werte für die Probe setzten sich additiv aus den Querschnitten von Jod und Silber zusammen:

$$\sigma_P^{streu} = \sigma_{Ag}^{streu} + \sigma_J^{streu} \approx 10 \text{ barn}$$

$$\sigma_P^{abs}(\lambda_o) = \sigma_{Ag}^{abs}(\lambda_o) + \sigma_J^{abs}(\lambda_o) \approx 204 \text{ barn}$$

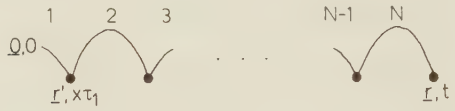
5 B GISSLER-STUMP-Modell für die Translationsdiffusion

Die Orts-Zeit-Korrelationsfunktion $G_S^T(\underline{r},t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Teilchen, das zur Zeit 0 im Ursprung war, zur Zeit t durch Sprungdiffusion den Ort $\underline{r}$ erreicht hat. Um $G_S^T(\underline{r},t)$ explizit zu berechnen, kann man grundsätzlich vier verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Das betrachtete Teilchen befinde sich sowohl zur Zeit 0 als auch zur Zeit t auf einem Gitterplatz in Ruhe und habe in der Zwischenzeit N Sprünge ausgeführt (N = 0, 1, 2, ...). Schematisch kann dieser Fall folgendermaßen dargestellt werden:

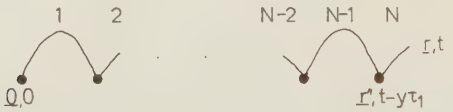
Die Punkte sollen dabei Gitterplätze symbolisieren. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß sei ${}^{1}G_N(\underline{r},t)$.

2. Das Teilchen soll sich zur Zeit 0 im Flug befinden, zur Zeit t auf einem Gitterplatz im Abstand $\underline{r}$ sitzen und in der Zwischenzeit N-1 ganze Sprünge ausgeführt haben ($N \geq 1$):



Die Wahrscheinlichkeit hierfür sei ${}^{2}G_N(\underline{r},t)$.

3. Das Teilchen ruhe zur Zeit 0 im Ursprung und befinde sich zur Zeit t noch auf dem N-ten Sprung am Ort $\underline{r}$ ($N \geq 1$):



Die entsprechende Korrelationsfunktion sei ${}^{3}G_N(\underline{r},t)$.

4. Sowohl zur Zeit 0 als auch zur Zeit t soll sich das Teilchen im Flug befinden. In der Zwischenzeit habe es N-2 ganze Sprünge ausgeführt ($N \geq 2$):

Diese Bewegung werde durch ${}^{4}G_N(\underline{r},t)$ beschrieben. Der Fall, daß das Teilchen während der Zeit t keine "Ruhepause" auf einem Gitterplatz hatte ($N = 1$), muß

gesondert behandelt werden:

Die Wahrscheinlichkeit hierfür sei ${}^4G_1(\underline{r},t)$.

Die Gesamt-Korrelationsfunktion ergibt sich als Linearkombination:

$$G_s^T(\underline{r},t) = \sum_{i=1}^{4}\sum_{N=1}^{\infty} g_i \, {}^iG_N(\underline{r},t) + g_1 \, {}^1G_0(\underline{r},t) \quad . \tag{83}$$

Dabei ist g_i die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Teilchen zur Zeit 0 im Ausgangszustand des Falles i befindet; d.h.

$$\begin{aligned} g_1 = g_3 &= \frac{\tau_0}{\tau_0+\tau_1} = \text{Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen zur Zeit 0 in Ruhe befindet.} \\ g_2 = g_4 &= \frac{\tau_1}{\tau_0+\tau_1} = \text{Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen zur Zeit 0 im Sprung befindet.} \end{aligned} \tag{84}$$

Wegen der mikroskopischen Reversibilität muß gelten:

$$g_2 \, {}^2G_N(\underline{r},t) = g_3 \, {}^3G_N(\underline{r},t) \qquad N = 1,2,\ldots \tag{85}$$

Um die Teil-Korrelationsfunktionen zu berechnen, führt man

folgende Funktionen ein:

a)

$$V_N(t) = \begin{cases} \frac{1}{N!}\left(\frac{t - t_E}{\tau_o}\right)^N e^{-(t - t_F)/\tau_o} & \text{für } t \geq t_F \\ 0 & \text{für } t < t_F \end{cases} \qquad (86)$$

Entsprechend Voraussetzung 1 (Seite 73) gibt V_N die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Teilchen nach einer Zeit t seinen N-ten Sprung beendet hat und sich noch in Ruhe befindet. Die Flugzeit t_F, die das Teilchen für die N Sprünge benötigt, ist dabei $t_F = N\tau_1$.

b)

$$R_N(t) = \frac{\tau_1}{\tau_o} V_{N-1}(t) \qquad (87)$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das betrachtete Teilchen zur Zeit t gerade auf dem N-ten Sprung befindet.

c)

$$W_N(\underline{r}) = \mu^{-N} \sum_{k_1=1}^{\mu} \cdots \sum_{k_N=1}^{\mu} \delta(\underline{r} - l({}^1\underline{a}_{k_1} + \cdots + {}^N\underline{a}_{k_N})) \qquad (88)$$

stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß das Teilchen gerade mit N Sprüngen den Weg $\underline{r}$ zurückgelegt hat, wobei ${}^i\underline{a}_k$ ($i = 1, \ldots, N$; $k = 1, \ldots, \mu$) die k-te mögliche Sprungrichtung für den i-ten Sprung und l die (konstante) Sprungweite ist (μ = Zahl aller möglichen Sprungrichtungen).

d)

$$C(\underline{r}'x) = \frac{1}{\mu} \sum_{k=1}^{\mu} \delta(\underline{r}' - x\,l\,\underline{a}_k) \tag{89}$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Teilchen, das sich zur Zeit 0 im Flug befindet, nach der Zeit $x\tau_1$ $(0 \leq x \leq 1)$ einen Gitterplatz am Ort $\underline{r}'$ erreicht. Hier wird die Voraussetzung konstanter Fluggeschwindigkeit benutzt: Während der Zeit $x\tau_1$ kann das Teilchen gerade die Strecke xl in einer der Flugrichtungen $\underline{a}_k$ zurücklegen.

Mit Hilfe dieser Größen kann man sofort die folgenden Ausdrücke für die ${}^{i}G_N(\underline{r},t)$ $(i = 1, \ldots, 4)$ angeben:

$$ {}^{1}G_N(\underline{r},t) = V_N(t)\, W_N(\underline{r}) \tag{90}$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{N!}\left(\frac{t-N\tau_1}{\mu\tau_0}\right)^N e^{-(t-N\tau_1)/\tau_0} \sum_{K_1=1}^{\mu} \cdots \sum_{K_N=1}^{\mu} \delta(\underline{r} - l({}^{1}\underline{a}_{k_1} + \cdots + {}^{N}\underline{a}_{k_N})) & \text{f. } t \geq N\tau_1 \\ 0 & \text{f. } t < N\tau_1 \end{cases}$$

$$ {}^{2}G_N(\underline{r},t) = \int_0^1 \int_V C(\underline{r}'x)\, V_{N-1}(t - x\tau_1)\, W_{N-1}(\underline{r} - \underline{r}')\, d\underline{r}'dx \tag{91}$$

$$= \begin{cases} \int_0^1 \int_V \frac{1}{\mu} \sum_{k=1}^{\mu} \delta(\underline{r} - x\,l\,\underline{a}_k) \frac{1}{(N-1)!}\left(\frac{t-x\tau_1-(N-1)\tau_1}{\mu\tau_0}\right)^{N-1} e^{-(t-x\tau_1-(N-1)\tau_1)/\tau_0} \\ \qquad \sum_{K_2=1}^{\mu} \cdots \sum_{K_N=1}^{\mu} \delta(\underline{r} - \underline{r}' - l({}^{2}\underline{a}_{k_2} + \cdots + {}^{N}\underline{a}_{k_N}))\, d\underline{r}'dx & \text{f. } t \geq (N-1+x)\tau_1 \\ 0 & \text{f. } t < (N-1+x)\tau_1 \end{cases}$$

Hier wird durch die Integration berücksichtigt, daß sich das Teilchen zur Zeit 0 in irgendeiner beliebigen Phase des Fluges und in beliebigem Abstand $\underline{r}'$ vom nächsten Gitterplatz befinden kann (V = Volumen der Probe).

Nach (85) gilt:

$$ {}^3G_N(\underline{r},t) = \frac{\tau_0}{\tau_1}\,{}^2G_N(\underline{r},t) \quad . \tag{92} $$

Für ${}^4G_N(\underline{r},t)$ ergibt sich entsprechend:

$$ {}^4G_N(\underline{r},t) = \iiint\!\!\int C(\underline{r}',x)\; C(\underline{r}-\underline{r}'',y)\; R_{N-1}(t-(x+y)\tau_1)\, W_{N-2}(\underline{r}''-\underline{r}')\, d\underline{r}''d\underline{r}'\, dy\, dx \tag{93} $$

$$ = \begin{cases} \displaystyle\int_V d\underline{r}' \int_V d\underline{r}'' \int_0^{\hat{}} dx \int_0^1 dy\; \frac{1}{\mu} \sum_{K_1=1}^{\mu} \delta(\underline{r}'-x\,|\,\underline{a}_{K_1})\;\; \frac{1}{\mu} \sum_{K_N=1}^{\mu} \delta(\underline{r}-\underline{r}''-y\,|\,\underline{a}_{K_N}) \cdot \\ \qquad \cdot \frac{\tau_1}{\tau_0} \frac{1}{(N-2)!} \left(\frac{t-(x+y)\tau_1-(N-2)\tau_1}{\mu\,\tau_0}\right)^{N-2} e^{-(t-(x+y)\tau_1-(N-2)\tau_1)/\tau_0} \\ \qquad \cdot \sum_{K_2=1}^{\mu} \cdots \sum_{K_{N-1}=1}^{\mu} \delta(\underline{r}''-\underline{r}'-l\,(\underline{a}_{K_2}+\cdots+\underline{a}_{K_{N-1}})) \qquad \text{f. } t \geqq (x+y+N-2)\tau_1 \\ 0 \qquad \text{f. } t < (x+y+N-2)\tau_1 \end{cases} $$

für $N \geq 2$. $\underline{r}''$ ist dabei der Ort des zuletzt nach der Zeit $t - y\tau_1$ $(0 \leq y \leq 1)$ besetzten Gitterplatzes.

Für ${}^4G_1(\underline{r},t)$ kann man schreiben:

$$ {}^4G_1(\underline{r},t) = \frac{1}{\mu} \sum_{K=1}^{\mu} \int_0^1 \delta(\underline{r}-\frac{t}{\tau_1}\,|\,\underline{a}_K)\, h(t,x)\, dx \quad , \tag{94} $$

wobei

$$h(t,x) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq t \leq x\tau_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} ; \qquad (95)$$

denn bei konstanter Fluggeschwindigkeit legt das Teilchen innerhalb der Zeit t gerade die Strecke lt/τ_1 zurück, wenn es sich in der Zwischenzeit nicht auf einem Gitterplatz aufhält.

Nach Gl.(83) kann man nun die Korrelationsfunktion $G_S^T(\underline{r},t)$ aus den einzelnen Anteilen zusammensetzen. Die entsprechende Streufunktion ergibt sich dann ebenso als Linearkombination:

$$S_{ink}^T(\underline{\varkappa},\omega) = (2\pi)^{-1} \iint G_S^T(\underline{r},t)\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt = \sum_{i=1}^{4} g_i\, {}^iS(\underline{\varkappa},\omega) \qquad (96)$$

mit

$$\begin{aligned} {}^iS(\underline{\varkappa},\omega) &= (2\pi)^{-1} \iint \sum_{N=i}^{\infty} {}^iG_N(\underline{r},t)\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt \quad \text{für } i = 2,3,4 \\ {}^1S(\underline{\varkappa},\omega) &= (2\pi)^{-1} \iint \sum_{N=0}^{\infty} {}^1G_N(\underline{r},t)\, e^{i(\underline{\varkappa}\underline{r}-\omega t)}\, d\underline{r}\, dt \end{aligned} \qquad (97)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$\sum_{j=0}^{\xi(\frac{N}{2})} \binom{N}{2j} (-1)^j x^{2j} = \cos(N\alpha)\cos^{-N}\alpha \qquad \text{mit} \quad \xi\left(\frac{N}{2}\right) = \begin{cases} \frac{N}{2} & \text{f. N gerade} \\ \frac{N-1}{2} & \text{f. N ungerade} \end{cases}$$

$$\sum_{j=0}^{\xi(\frac{N}{2})} \binom{N}{2j+1} (-1)^j x^{2j+1} = \sin(N\alpha)\cos^{-N}\alpha \qquad \alpha = \arctan x \qquad (98)$$

kann man zunächst die FOURIER-Transformierte von $V_N(t)$ berechnen:

$$\hat{V}_N(\omega) = (2\pi)^{-1} \int V_N(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{\tau_0}{\pi} \cos((N+1)\alpha + N\omega\tau_1) \cos^{N+1}\alpha \quad ; \quad \alpha = \arctan(\omega\tau_0) . \tag{99}$$

Die FOURIER-Transformierten von $C(\underline{r},x)$ bzw. $W_N(\underline{r})$ sind:

$$\hat{C}(\underline{\varkappa},x) = \int C(\underline{r},x) e^{i\underline{\varkappa}\underline{r}} d\underline{r} = \mu^{-1} \sum_{K=1}^{\mu} \cos(l x \underline{\varkappa} \underline{a}_k) \tag{100}$$

$$\hat{W}_N(\underline{\varkappa}) = \int W_N(\underline{r}) e^{i\underline{\varkappa}\underline{r}} d\underline{r} = \mu^{-1} \sum_{K_1=1}^{\mu} \cdots \sum_{K_N=1}^{\mu} \cos(l \underline{\varkappa} (\underline{a}_{K_1} + \cdots + \underline{a}_{K_N})) . \tag{101}$$

Läßt man Korrelationseffekte unberücksichtigt und setzt voraus, daß von jedem Gitterplatz aus dieselben Sprungrichtungen möglich sind (Voraussetzung 3, Seite 73), dann kann man für $\hat{W}_N(\underline{\varkappa})$ auch schreiben:

$$W_N(\underline{\varkappa}) = (\mu^{-1} \sum_{K=1}^{\mu} \cos(l \underline{\varkappa} \underline{a}_k))^N =: F^N \tag{102}$$

mit

$$F = \mu^{-1} \sum_{K=1}^{\mu} \cos(l \underline{\varkappa} \underline{a}_k) , \tag{103}$$

und es gilt auch

$$\int\int C(\underline{r}',x)\, W_{N-1}(\underline{r}-\underline{r}')\, e^{i\underline{\varkappa}\underline{r}}\, d\underline{r}'d\underline{r} = \hat{C}(\underline{\varkappa},x) \hat{W}_{N-1}(\underline{\varkappa}) . \tag{104}$$

Damit ergibt sich unter Benutzung der Gleichung

$$\sum_{N=0}^{\infty} p^N \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix}(Nq) = (1 - p \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix}(q))(1 - 2p\cos q + p^2)^{-1} \tag{105}$$

nach elementarer, aber etwas länglicher Rechnung, die hier nicht explizit ausgeführt werden soll:

$$
\begin{aligned}
{}^1S(\underline{\varkappa},\omega) &= \frac{\tau_o}{\pi}\,\frac{f}{f^2+g^2} \qquad \text{mit} \qquad f = 1 - F\cos(\omega\tau_1)\\
{}^2S(\underline{\varkappa},\omega) &= \frac{\tau_o}{\pi}\,\frac{fA - gB}{f^2+g^2} \qquad\qquad g = \omega\tau_o + F\sin(\omega\tau_1)\\
{}^3S(\underline{\varkappa},\omega) &= \frac{\tau_1}{\pi}\,\frac{fA - gB}{f^2+g^2} \qquad\qquad A = \frac{1}{\mu}\sum_{k=1}^{\mu}\frac{\sin(l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1)}{l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1} \qquad (106)\\
{}^4S(\underline{\varkappa},\omega) &= \frac{\tau_1}{\pi}\left(\frac{f(A^2-B^2) - gAB}{f^2+g^2} + D\right) \qquad B = \frac{1}{\mu}\sum_{k=1}^{\mu}\frac{1-\cos(l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1)}{l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1}\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad D = \frac{1}{\mu}\sum_{k=1}^{\mu}\frac{1-\cos(l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1)}{(l\underline{\varkappa}\underline{a}_k + \omega\tau_1)^2}
\end{aligned}
$$

Als inkohärente Streufunktion $S^T_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)$ erhält man schließlich mit (96) und (84) den folgenden Ausdruck:

$$
\begin{aligned}
S^T_{ink}(\underline{\varkappa},\omega) = {} & \frac{\tau_o^2}{\pi(\tau_o+\tau_1)}\,\frac{f}{f^2+g^2} + \frac{2\tau_o\tau_1}{\pi(\tau_o+\tau_1)}\,\frac{fA - gB}{f^2+g^2} +\\
& + \frac{\tau_1^2}{\pi(\tau_o+\tau_1)}\left[\frac{f(A^2-B^2) - 2gAB}{f^2+g^2} + D\right]
\end{aligned}
\qquad (107)=(61)
$$

Setzt man eine isotrope Verteilung der Sprungrichtungen voraus, so muß man die Summen in Gl.(100) und (102) ersetzen durch:

$$
\begin{aligned}
\mu^{-1}\sum_{k=1}^{\mu}\cos(x\,l\underline{\varkappa}\underline{a}_k) &\longrightarrow \sin(\varkappa x l)/(\varkappa x l)\\
\mu^{-1}\sum_{k=1}^{\mu}\cos(l\underline{\varkappa}\underline{a}_k) &\longrightarrow \sin(\varkappa l)/(\varkappa l)
\end{aligned}
\qquad \text{mit} \quad \varkappa = |\underline{\varkappa}| \qquad (108)
$$

Dann erhält man für f, g, A, B und D die in Gl.(64) angegebenen Ausdrücke.

5 C SKÖLD-Modell für kohärente Streuung

Nach DE GENNES gilt folgende Beziehung für das "zweite Moment" der inkohärenten und kohärenten Streufunktion in klassischer Näherung, wenn man die Geschwindigkeiten der streuenden Teilchen durch eine MAXWELL-Verteilung beschreiben kann:

$$\overline{\omega_{koh}^2} := S(\underline{\varkappa})^{-1} \int \omega^2 S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, d\omega = \frac{\underline{\varkappa}^2}{S(\underline{\varkappa})} \frac{k_B T}{M} \tag{109}$$

$$\overline{\omega_{ink}^2} := \int \omega^2 S_{ink}(\underline{\varkappa},\omega)\, d\omega = \underline{\varkappa}^2 \frac{k_B T}{M} \tag{110}$$

mit

$$S(\underline{\varkappa}) = \int S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)\, d\omega \tag{111}$$

(k_B = BOLTZMANN-Konstante, M = Masse der streuenden Teilchen). Diese Gleichungen lassen sich folgendermaßen interpretieren: Während bei rein inkohärenter Streuung der Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}$ von einem einzelnen Streuzentrum der Masse M aufgenommen wird, verteilt sich dieser "Rückstoß" bei kohärenter Streuung auf mehrere Teilchen, deren

effektive Gesamtmasse gerade durch $M^* = M \cdot S(\underline{\varkappa})$ gegeben ist. $S(\underline{\varkappa})$ gibt also die effektive Zahl derjenigen Teilchen an, die zur kohärenten Streuung beim Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}$ beitragen. Daher kann man nach SKÖLD die kohärente Streuung näherungsweise auch so behandeln, als ob sie von einem einzelnen gedachten Teilchen mit der Masse M^* hervorgerufen würde, so daß $S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega)$ mit der inkohärenten Streufunktion verknüpft ist. Die von einem solchen fiktiven Teilchen bei einem Streuprozeß mit dem Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}$ aufgenommene Rückstoßenergie ist gegeben durch:

$$\frac{(\hbar\underline{\varkappa})^2}{2M^*} = \frac{\hbar^2\underline{\varkappa}^2}{2M\,S(\underline{\varkappa})} = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\underline{\varkappa}\,S(\underline{\varkappa})^{-1/2}\right)^2 \qquad (112)$$

Sie ist damit gleich derjenigen Rückstoßenergie, die ein Teilchen der Masse M bei einem Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}\,S(\underline{\varkappa})^{-1/2}$ aufnehmen würde.

Die Vermutung liegt daher nahe, daß sich der dynamische (frequenzabhängige) Teil der kohärenten Streufunktion bei einem Impulsübertrag $\hbar\underline{\varkappa}$ durch die inkohärente Streufunktion bei $\hbar\underline{\varkappa}\,S(\underline{\varkappa})^{-1/2}$ ausdrücken läßt:

$$S_{koh}(\underline{\varkappa},\omega) = S(\underline{\varkappa})\; S_{ink}(\underline{\varkappa}\,S(\underline{\varkappa})^{-1/2},\omega) \qquad (113)\text{=}(67)$$

6 Literaturverzeichnis

1 C. TUBANDT — Z.physik.Chem. 87, 513, 543 (1914)

2 C. TUBANDT, E. RINDTORFF, W. JOST — Z.anorg.allgem.Chem. 165, 195 (1927)

3 C. TUBANDT — Leitfähigkeit und Überführungszahlen in festen Elektrolyten in: W.WIEN, H.HARMS (Herausgeber) Handbuch der Experimentalphysik XII, 1, 384, Akadem.Verlagsges. Leipzig 1932

4 K. FUNKE — Dissertation, Göttingen 1970

5 K. FUNKE, A. JOST — Nachr.Akad.Wiss. Göttingen Nr.15, 137 (1969)

W. JOST, K. FUNKE, A. JOST — Z.Naturforsch. 25 a, 983 (1970)

K. FUNKE, A. JOST — Ber.Bunsenges.phys.Chem. 75, 436 (1971)

6 R.B. WILSEY — Phil.Mag. 46, 487 (1923)

G. BURLEY — J.Phys.Chem. 68, 1111 (1964); Acta Cryst. 23, 1 (1967)

7 L.W. STROCK — Z.physik.Chem. B 25, 441 (1934); B 31, 132 (1936)

	S. HOSHINO	J.Phys.Soc.Japan 12, 315 (1957)
	W. BÜHRER	BBC Progress Report, AF-SSP-68. 26 (1973)
	A.F. WRIGHT B.R.F. FENDER	wird veröffentlicht in J.Phys. C
	W. BÜHRER A. HÄLG	Helv.Phys.Acta 47, 27 (1974)
10	H. FUESS K. FUNKE J. KALUS	wird veröffentlicht in phys.stat.sol.
11	H. RICKERT	Z.physik.Chem.NF 24, 418 (1960)
12	A. KVIST A.M. JOSEFSON	Z.Naturforsch. 23 a, 625 (1968)
	A. KVIST R. TÄRNEBERG	Z.Naturforsch. 25 a, 257 (1970)
13	C. TUBANDT	Z.anorg.allgem.Chem. 115, 105 (1921)
14	W. JOST J. NÖLTING	Z.physik.Chem.NF 7, 383 (1956)
	J. NÖLTING	Z.physik.Chem.NF 19, 118 (1959)
	J. NÖLTING	Z.physik.Chem.NF 32, 154 (1962)
15	J. NÖLTING D. REIN	Z.physik.Chem.NF 66, 150 (1969)
16	C.M. PERROTT N.H. FLETCHER	J.Chem.Phys. 48, 2143, 2681 (1968) 50, 2770 (1969)

17 z.B.
M. O'KEEFFE — Cooperative Aspects of Ionic Motion in: W.VAN GOOL (editor) Fast Ion Transport in Solids North-Holland, Amsterdam 1973

18 H. SATO, R. KIKUCHI — J.Chem.Phys. 55, 677 (1971)

19 H. OKAZAKI — J.Phys.Soc.Japan 23, 355 (1967)

20 G. ECKOLD, K. FUNKE — Z.Naturforsch. 28 a, 1042 (1973)

G. ECKOLD, K. FUNKE — Ber.Bunsenges.phys.Chem. 77, 1022 (1973)

U. BÖRGES — private Mitteilung

21 K.H. LIESER — Z.physik.Chem.NF 9, 302 (1956)

22 B.C. DEATON — J.Appl.Phys. 36, 1500 (1965)

23 M. HARA, T. MORI, M. ISHIGURO — Jap.J.Appl.Phys. 12, 343 (1973)

24 J. NÖLTING — Ber.Bunsenges.phys.Chem. 68, 939 (1964)

25 K.H. LIESER — Z.physik.Chem.NF 5, 125 (1955)

26 K.H. LIESER — Z.physik.Chem.NF 9, 216 (1956)

27 W. BÜHRER, P. BRÜESCH — Solid State Commun. 16, 155 (1975)

28 G.J. BOTTGER, J.V. DAMSGARD — J.Chem.Phys. 57, 1215 (1972)

R.C. HANSON, T.A. FJELDLY, H.D. HOCHHEIMER — phys.stat.sol.(b) 70, 567 (1975)

29 K. FUNKE, J. KALUS, R.E. LECHNER — Solid State Commun. 14, 1021 (1974)

30 R. HACKENBERG — Dissertation, Göttingen 1971

K. FUNKE, R. HACKENBERG — Ber.Bunsenges.phys.Chem. 76, 885 (1972)

C. CLEMEN — Dissertation, Göttingen 1975

31 C. CLEMEN, K. FUNKE — wird veröffentlicht in Ber.Bunsenges.phys.Chem.

32 K. FUNKE — Measurements of High-Loss Solid Dielectrics
in: J.CHAMBERLAIN, G.W.CHANTRY (eds.)
High Frequency Dielectric Measurements
IPC Science and Technology Press 1973

33 z.B.
E. MEYER, R. POTTEL — Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik
Vieweg & Sohn, Braunschweig 1969

34 K. FUNKE — Phys.Letters 53 A, 215 (1975)

35 L. VAN HOVE — Phys.Rev. 95, 249 (1954)

36 z.B.
R. SCHERM — Ann.Phys. 7, 349 (1972)

37 F. DOUCHIN, R.E. LECHNER, Y. BLANC — Technical Status Report Institut LAUE-LANGEVIN Grenoble 1973

38 T. SPRINGER — Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motion in Solids or Liquids Springer, Berlin 1972

39 z.B. W. GISSLER, G. ALEFELD, T. SPRINGER — J.Phys.Chem.Solids 31, 2361 (1970)

40 K. SKÖLD — Phys.Rev.Letters A 1, 454 (1970)

41 W. LÖWENHAUPT, W. SCHMATZ — private Mitteilung

42 G.H. VINEYARD — Phys.Rev. 110, 999 (1958)

43 K.S. SINGWI, A. SJÖLANDER — Phys.Rev. 119, 863 (1960)

A. RAHMAN, K.S. SINGWI, A. SJÖLANDER — Phys.Rev. 122, 9 (1961) 126, 986, 997 (1962)

44 C.T. CHUDLEY, R.J. ELLIOT — Proc.Phys.Soc. 77, 353 (1961)

45 J.M. ROWE, K. SKÖLD, H.E. FLOTOW — J.Phys.Chem.Solids 32, 41 (1971)

W. GISSLER, H. ROTHER — Physica 50, 380 (1970)

46 W. GISSLER, N. STUMP — Physica 65, 109 (1973)

47 P.G. DE GENNES — Physica 25, 825 (1959)

48 K.S. SINGWI — Phys.Rev. 136 A, 969 (1964)

49 J. KALUS — private Mitteilung

50 W.H. FLYGARE, R.A. HUGGINS — J.Phys.Chem.Solids 34, 1199 (1973)

Lebenslauf

Am 27. Juli 1951 wurde ich als Sohn des Versicherungsangestellten Karl Eckold und dessen Ehefrau Emmy Eckold geb. Müller in Göttingen geboren.

Ostern 1958 erfolgte die Einschulung in die Hermann-Nohl-Schule II. Die Aufnahmeprüfung zum Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen bestand ich Ostern 1961. Hier legte ich im Frühjahr 1969 die Abiturprüfung ab.

An der Georg-August-Universität zu Göttingen bin ich seit dem Wintersemester 1969/70 als Student der Physik eingeschrieben. Nach der Diplom-Vorprüfung am Ende des vierten Semesters fertigte ich am Institut für physikalische Chemie unter der Anleitung von Prof.Dr.Dres.h.c. W. Jost eine Diplomarbeit an über das Thema "Gitterschwingungen in Silberrubidiumjodid". Nach dem Diplom-Physiker-Hauptexamen begann ich im Herbst 1973 am gleichen Institut, ebenfalls bei Prof.Dr. Jost, die vorliegende Dissertation.